



**Universidade de Aveiro**  
**Ano 2014**

Departamento de Engenharia de Materiais  
e Cerâmica

**LEIRE HERNANDO**  
**BURUBERRI**

# **USO DE LAMAS E CINZAS DA INDÚSTRIA DA CELULOSE EM CLÍNQUER**





**LEIRE HERNANDO  
BURUBERRI**

**USO DE LAMAS E CINZAS DA INDÚSTRIA  
DA CELULOSE EM CLÍNQUER**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Prof. Doutor João Labrincha, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e da Doutora Maria Paula Seabra Investigadora Auxiliar do CICECO – Universidade de Aveiro.



***Dedico este trabalho ao meu filho Xavier***



**o júri**

presidente

**Doutor Jorge Ribeiro Frade**

Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

vogais

**Doutor Victor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira (Arguente Principal)**

Professor Associado da Universidade de Aveiro

**Doutora Maria Paula da Silva Seabra (Orientadora)**

Investigadora Auxiliar da Universidade de Aveiro





## **Agradecimentos**

Agradeço ao Professor Doutor João Labrincha e à Professora Doutora Paula Seabra pelo apoio e orientação inestimável na realização desta dissertação, na correção gramatical desta tese e pela compressão a nível pessoal.

À Doutora M<sup>a</sup> de los Ángeles Gómez de la Torre da Universidade de Málaga e ao Doutor Walid Hajjaji da Universidade de Aveiro por me ajudarem na utilização do programa GSAS e me facilitarem os meios necessários para a quantificação das fases cristalinas presentes nos clínqueres.

Ao Engenheiro Paulo Vidas e à sua equipa da Secil pela sua total disponibilidade.

Ao grupo Portucel Soporcel S.A por fornecer os resíduos, sem os quais não seria possível a realização desta dissertação e, em especial, ao Doutor Pedro Sarmento do RAIZ pela ajuda e recursos disponibilizados.

Às Engenheiras Maria João Bastos e Maria Carlos Figueiredo pela assistência técnica dada durante a parte experimental da tese.

À Regina Modolo por quem ficou uma bonita amizade e que sempre me ajudou durante a parte experimental. À Joana e à Alexandra com quem passei muitos bons momentos no laboratório e fora dele e por me ajudarem a abrir o forno, quando minha barriga não o permitia.

Agradeço à minha amiga Olívia por me aturar quando estava cheia de stress.

Às pessoas do laboratório por tornarem o ambiente de trabalho tão agradável.

À minha família portuguesa por estarem sempre presentes e principalmente aos meus pais que com seu carinho e esforços fizeram de mim a pessoa que sou hoje.



**palavras-chave**

Valorização, lamas, cinzas volantes, clínquer, argamassa

**resumo**

O destino final dos resíduos gerados no fabrico da pasta de papel em Portugal é uma das preocupações crescentes deste setor, já que as normativas europeias são cada vez mais restritas no que respeita à sua deposição em aterro. Impulsionados por este facto o grupo Portucel/Soporcel (gPS) procura soluções mais sustentáveis, como a valorização dos resíduos gerados no seu processo de fabrico em outros setores industriais.

O fabrico da pasta de papel pelo método Kraft utilizado pelo gPS, origina diversos resíduos como as lamas geradas na recuperação de químicos e no tratamento de efluentes, assim como as cinzas volantes resultantes da cogeração de energia.

O presente trabalho pretende encontrar uma aplicação mais sustentável dos resíduos descritos anteriormente. Nomeadamente a sua utilização como matérias-primas secundárias no fabrico de clínquer/cimento e posterior aplicação em argamassas.

Na primeira etapa do trabalho realizou-se a caracterização detalhada dos resíduos, em colaboração com o laboratório Raiz (pertencente ao gPS), e efetuou-se o levantamento das quantidades geradas. Com base nestas análises e de acordo com os produtos-alvo para reciclagem, foram previstos estudos de tratamento e adaptação dos componentes ou das misturas, que garantam melhores condições de transporte e incorporação. Em seguida foram elaboradas diferentes misturas em cru e foram testados distintos ciclos de tratamento térmico por forma a obter diferentes tipos de clínquer (belítico e Portland). Posteriormente formularam-se argamassas e testou-se sua adequabilidade como argamassas de reboco.

A partir dos resíduos em estudo obteve-se clínquer belítico e clínquer Portland completamente ecológicos (obtidos a partir apenas de resíduos). No caso do clínquer Portland conseguiu-se uma redução da temperatura de processamento a qual acarreta benefícios processuais e económicos e resulta da presença de impurezas mineralizadoras em alguns dos resíduos. As argamassas produzidas neste trabalho têm potencial para ser utilizadas em rebocos exteriores ou interiores.

Neste estudo também foram detetadas limitações, as quais perspetivam algumas dificuldades na transposição para o fabrico industrial de clínquer/cimento. Estas são a possibilidade de ocorrência de reações expansivas do tipo álcalis-agregados o que implica a adoção de correções composicionais para minimizar/evitar problemas de durabilidade e o facto de os resultados experimentais corresponderem só a um lote de resíduos, pelo que será necessário recolher periodicamente amostras nas instalações do gPs, efetuar a sua caracterização e, se necessário, prever medidas de loteamento e homogeneização das misturas.



**keywords** valorization, sludge, fly ash, clinker, mortar

**abstract** The final destination of wastes generated in the production of paper pulp in Portugal is an important concern in this setor, since European regulations are becoming ever stricter regarding their landfill. Driven by this fact, the Portucel/Soporcel group (gPS) is looking for more sustainable solutions, such as the use of the generated wastes in the production processes of other industrial sectors.

The production of paper pulp by the Kraft method used by the gPS generates various wastes, such as sludge from the recovery circuit of chemical reagents and from the wastewater treatment, as well as fly ash from the cogeneration of energy.

This work tries to provide a more sustainable use for the wastes previously described, using them as secondary raw materials in the manufacture of clinker/cement, and subsequent application in mortars. The first step involved the detailed characterization of the residues, in collaboration with the RAIZ laboratory (belonging to gPS), and a survey of the amounts generated. Based on these analyses, and in accordance with the target products for recycling, were provided treatment studies and adaptation of the components or mixtures, ensuring better transport and incorporation conditions. Then, different blends were prepared and tested with different heat treatment cycles, in order to obtain different types of clinker (belitic and Portland). Subsequently, mortars were formulated, and their suitability as plastering mortars was tested.

From the wastes under study environmentally friendly belitic and Portland clinker were manufactured. In the case of Portland clinker, a reduction of the processing temperature was achieved, resulting from the presence of mineralizing impurities in some of the wastes, with procedural and economic benefits.

The mortars produced in this work have potential for use in exterior or interior plasters. From this study, were also detected some limitations, which do provide some difficulties in the industrial scale up of the clinker production. These are the possibility of expansive reactions of alkali-aggregate type, which implies the adoption of compositional corrections to minimize/avoid durability problems, and the fact that the experimental results obtained correspond to a single lot of waste, so it will be necessary to periodically collect samples in the plants of the gPS, perform a full characterization and, if necessary, introduce measures of blending and homogenization.



# Índice Geral

|  |           |
|--|-----------|
| ÍNDICE DE TABELAS .....                                    | V         |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                                    | VII       |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....                     | XI        |
| <b>CAPÍTULO I .....</b>                                    | <b>1</b>  |
| 1. INTRODUÇÃO.....   | 3         |
| 1.1 LEVANTAMENTO DE SOLUÇÕES DE RECICLAGEM.....            | 5         |
| 1.1.1. Materiais de Construção .....                       | 5         |
| 1.1.2 Aproveitamento Energético .....                      | 7         |
| 1.1.3 Uso na agricultura.....                              | 8         |
| 1.1.4 Outras formas de valorização .....                   | 9         |
| 1.1.5 Aspetos importantes na valorização de resíduos ..... | 9         |
| 1.2 OBJETIVO.....  | 10        |
| 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO .....                            | 11        |
| <b>CAPÍTULO II.....</b>                                    | <b>13</b> |
| 2. ENQUADRAMENTO .....                                     | 15        |
| 2.1 GRUPO PORTUCEL/SOPORCEL .....                          | 15        |
| 2.1.1 Processo produtivo .....                             | 15        |
| 2.1.1.1 Preparação da madeira.....                         | 16        |
| 2.1.1.2 Impregnação e cozimento da madeira .....           | 16        |
| 2.1.1.3 Lavagem e crivagem da pasta crua.....              | 17        |
| 2.1.1.4 Branqueamento .....                                | 17        |
| 2.1.1.5 Tiragem da pasta branca .....                      | 17        |
| 2.1.1.1.1 Circuito de recuperação de químicos.....         | 19        |
| 2.1.1.1.2 Instalação de tratamento de efluentes .....      | 21        |
| 2.1.1.1.3 Sistemas de cogeração de vapor/energia .....     | 22        |
| 2.1.1.1.4 Central Termoelétrica de Biomassa.....           | 23        |
| 2.1.2 Resíduos gerados no processo de fabrico .....        | 23        |
| 2.2 PRODUÇÃO DE CLÍNQUER/CIMENTO .....                     | 25        |
| 2.2.1 Matérias-primas .....                                | 25        |
| 2.2.2 Processo produtivo .....                             | 27        |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.2.3 Clínquer .....   | 28        |
| 2.2.4 Cimento .....  | 35        |
| 2.2.4.1 Cimento Portland.....                                  | 35        |
| 2.2.4.2 Cimento Belítico.....                                  | 36        |
| 2.3 ARGAMASSAS.....  | 36        |
| <b>CAPÍTULO III .....</b>                                      | <b>39</b> |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....                             | 41        |
| 3.1 METODOLOGIA GERAL .....                                    | 41        |
| 3.2 RECOLHA E CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS .....                | 41        |
| 3.2.1 Pressupostos .....                                       | 41        |
| 3.2.2 Ensaio de caracterização .....                           | 42        |
| 3.2.2.1 Determinação do teor de humidade/teor em sólidos ..... | 42        |
| 3.2.2.2 Análises térmicas .....                                | 42        |
| 3.2.2.3 Distribuição granulométrica .....                      | 43        |
| 3.2.2.4 Composição mineralógica .....                          | 43        |
| 3.2.2.5 Composição química .....                               | 43        |
| 3.2.2.6 Determinação do teor em cloretos .....                 | 43        |
| 3.3 FORMULAÇÕES TESTADAS.....                                  | 44        |
| 3.3.1 Formulações em cru.....                                  | 44        |
| 3.3.2 Ciclos de clínquerização testados .....                  | 46        |
| 3.4 OBTENÇÃO DE ARGAMASSA.....                                 | 50        |
| 3.4.1 Caracterização das argamassas.....                       | 54        |
| 3.4.1.1 Ensaio de consistência por espalhamento.....           | 54        |
| 3.4.1.2 Resistência à compressão .....                         | 55        |
| 3.4.1.3 Densidade .....  | 56        |
| 3.4.1.4 Testes de lixiviação .....                             | 57        |
| <b>CAPÍTULO IV.....</b>  | <b>59</b> |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....                                  | 61        |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS.....                           | 61        |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES EM CRU.....                 | 70        |



|                                   |   |            |
|-----------------------------------|---|------------|
| 4.3                               | <i>CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES APÓS TRATAMENTO TÉRMICO</i> |            |
|                                   | 72  |            |
| 4.4                               | <i>CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS</i> .....                    | 86         |
| <b>CAPÍTULO V</b>                 | .....   | <b>91</b>  |
| 5                                 | CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS .....                          | 93         |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> | .....   | <b>95</b>  |
| <b>ANEXOS</b>                     | .....   | <b>105</b> |



## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| TABELA 1.1: EVOLUÇÃO DA QUANTIDADE DE RESÍDUOS DEPOSITADOS EM ATERRO PELAS<br>INDÚSTRIAS QUE PRODUZEM PASTA DE CELULOSE (KG/TON PAPEL). .... | 4  |
| TABELA 1.2.: LISTAGEM DE FÁBRICAS DE CELULOSE QUE INTEGRAM LAMAS NO PROCESSO DE<br>COMBUSTÃO EM CALDEIRAS DE LEITO FLUIDIZADO. ....          | 8  |
| TABELA 2.1: RESÍDUOS GERADOS NO PROCESSO DE FABRICO DO GRUPO<br>PORTUCEL/SOPORCEL.....   | 23 |
| TABELA 2.2: QUANTIDADES DE RESÍDUOS GERADAS (TON.BASE HÚMIDA/ANO) NO GRUPO GPS<br>[46]. ....   | 24 |
| TABELA 2.3: CLASSIFICAÇÃO DOS CORRETORES MINERAIS [47]. ....   | 26 |
| TABELA 2.4: COMPONENTES MENORES E SUAS CONSEQUÊNCIAS.....  | 26 |
| TABELA 2.5: TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS QUE OCORREM NA CLINQUERIZAÇÃO [50]. ....   | 29 |
| TABELA 2.6: POLIMORFOS DA ALITE ( $C_3S$ ) E GAMA TÉRMICA DE ESTABILIDADE [52].....  | 30 |
| TABELA 2.7: POLIMORFOS DO ALUMINATO TRICÁLCICO ( $C_3A$ ) EM FUNÇÃO DO CONTEÚDO DE<br>$Na_2O$ (% , P/P) [53]. ....                           | 32 |
| TABELA 2.8: REAÇÕES DE FORMAÇÃO DAS FASES HIDRATADAS DO CLÍNQUER [47, 50, 55]..  | 33 |
| TABELA 2.9: CALOR DE HIDRATAÇÃO COMPLETA DAS FASES PURAS DO CLÍNQUER [57].....   | 34 |
| TABELA 2.10: CLASSIFICAÇÃO DOS CIMENTOS COMUNS [50, 58]. ....  | 35 |
| TABELA 3.1: ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS EM ESTUDO.....  | 42 |
| TABELA 3.2: EQUAÇÕES DE BOGUE MODIFICADAS [83].....  | 44 |
| TABELA 3.2: COMPOSIÇÕES EM CRU TESTADAS (% EM PESO). ....  | 45 |
| TABELA 3.3: TRATAMENTOS TÉRMICOS TESTADOS PARA CADA FORMULAÇÃO.....  | 47 |
| TABELA 3.4: COMPOSIÇÃO DO CIMENTO UTILIZADO COMO LIGANTE INORGÂNICO NA<br>ARGAMASSA. ....  | 51 |
| TABELA 3.5: COMPOSIÇÃO DA ARGAMASSA PREPARADA COM RELAÇÃO MÁSSICA DE 1/5<br>(CIMENTO/AREIA). ....  | 51 |
| TABELA 3.6: COMPOSIÇÃO DA ARGAMASSA PREPARADA COM RELAÇÃO 1/3<br>(CIMENTO/AREIA). ....   | 52 |
| TABELA 3.7: MASSA PESADA DE CADA ARGAMASSA (G) E VOLUME FINAL DE ÁGUA<br>DESIONIZADA [17]. ....  | 57 |

|   |    |
|---|----|
| TABELA 4.1: CONTEÚDO EM ÓXIDOS (% EM PESO) E PERDA AO RUBRO (PR).....   | 61 |
| TABELA 4.2: CONTEÚDO EM METAIS PESADOS DOS RESÍDUOS (MG/KG RESÍDUO SECO). ....  | 63 |
| TABELA 4.3: VALORES LIMITE DE METAIS PESADOS (EM MG/KG E % EM PESO) PARA<br>DEPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS EM ATERRO. ....  | 64 |
| TABELA 4.4: TEORES DE HUMIDADE E DE SÓLIDOS (% EM PESO) DOS RESÍDUOS.....   | 64 |
| TABELA 4.5: PADRÕES DE CALIBRAÇÃO DE CLORETOS (MG/L) VS F.E.M (mV), MEDIDA POR<br>POTENCIOMETRIA. ....  | 65 |
| TABELA 4.6: CONCENTRAÇÕES DE $Cl^-$ (MG/L) NOS RESÍDUOS ESTIMADAS POR<br>POTENCIOMETRIA. ....   | 65 |
| TABELA 4.7: TEORES DE HUMIDADE E DE SÓLIDOS (% PESO BRUTO) DAS FORMULAÇÕES<br>TESTADAS. ....  | 71 |
| COM O ARREFECIMENTO BRUSCO PRETENDE-SE EVITAR A CRISTALIZAÇÃO (ACENTUADA) DAS<br>FASES LÍQUIDAS ( $C_3A$ E $C_4AF$ ) E AS TRANSFORMAÇÕES POLIMÓRFICAS DOS SILICATOS<br>DE CÁLCIO ( $C_2S$ E $C_3S$ ), FAVORECENDO A PREVALÊNCIA DE B- $C_2S$ . .... | 72 |
| TABELA 4.8: CICLOS DE TRATAMENTO TÉRMICO TESTADOS. ....   | 73 |
| TABELA 4.9: VALORES DE LSF CALCULADOS PARA CADA FORMULAÇÃO TESTADA (EM CRU).<br>.....   | 82 |
| TABELA 4.10: RESULTADOS DA QUANTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS MAJORITÁRIAS DAS<br>FORMULAÇÕES APÓS TRATAMENTO TÉRMICO, EFETUADA PELO MÉTODO DE RIETVELD.<br>.....  | 84 |
| TABELA 4.11: COMPOSIÇÃO MÉDIA DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DO CLÍNQUER PORTLAND<br>[55]. ....   | 84 |
| TABELA 4.12: TEORES EM CLORETOS (% EM PESO) NOS DIFERENTES CLÍNQUERES, ESTIMADOS<br>POR POTENCIOMETRIA. ....  | 85 |
| TABELA 4.13: TEORES EM $Na_2O$ EQUIVALENTE (% EM PESO DO CIMENTO). ....   | 86 |
| TABELA 4.14: CONSISTÊNCIA DAS ARGAMSSAS AVALIADA NA MESA DE ESPALHAMENTO. ...   | 87 |
| TABELA 4.15: RESISTÊNCIA MECÂNICA À COMPRESSÃO DAS ARGAMASSAS. ....   | 88 |
| TABELA 4.16: DENSIDADE ( $\rho$ , $kg/m^3$ ) DAS ARGAMASSAS EM ESTADO ENDURECIDO.....   | 89 |
| TABELA 4.17: TEORES EM CLORETOS (% EM PESO) NAS DIFERENTES ARGAMASSAS,<br>ESTIMADOS POR POTENCIOMETRIA. ....  | 90 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1.1: EVOLUÇÃO DA PRODUÇÃO DE PASTA QUÍMICA PARA PAPEL NA EUROPA [1].....  | 3  |
| FIGURA 1.2: DESTINO FINAL DOS RESÍDUOS PRODUZIDOS PELA INDÚSTRIA DE PASTA DE PAPEL<br>SEGUNDO A CELPA [1]. .....                                       | 5  |
| FIGURA 2.2: DIAGRAMA GERAL DA INSTALAÇÃO DE RECUPERAÇÃO DE QUÍMICOS E<br>COGERAÇÃO DE ENERGIA/VAPOR [44]. .....  | 19 |
| FIGURA 2.3: ESQUEMA DO TRATAMENTO DE EFLUENTES NA FÁBRICA DE CACIA [45]. .....   | 21 |
| FIGURA 2.4: QUANTIDADE DE RESÍDUOS GERADOS, EM BASE HÚMIDA, NO GRUPO<br>PORTUCEL/SOPORCEL [46]. .....  | 24 |
| FIGURA 2.5: MOINHO VERTICAL [48].....  | 27 |
| FIGURA 2.6: MOINHO HORIZONTAL DE BOLAS [47].....   | 27 |
| FIGURA 2.7: FOTOMICROGRAFIA DAS FASES PRINCIPAIS DO CLÍNQUER [50]. .....   | 30 |
| FIGURA 2.8: FORMAS POLIMÓRFICAS DA BELITE [50, 52]. .....  | 31 |
| FIGURA 2.9: PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO [54]. .....  | 32 |
| FIGURA 2.10: EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DESENVOLVIDA PELOS HIDRATOS<br>DAS DISTINTAS FASES DO CIMENTO COM O TEMPO DE CURA (DIAS) [56]. ..... | 34 |
| FIGURA 3.1: RESÍDUOS EM ESTUDO. ....   | 41 |
| FIGURA 3.2: EQUIPAMENTO DE MEDIÇÃO DE CLORETOS. ....   | 44 |
| FIGURA 3.3: BALANÇA AUTOMÁTICA AMB 310. ....   | 46 |
| FIGURA 3.4: DIAGRAMA TERNÁRIO $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ E COMPOSIÇÕES EM CRU.....   | 48 |
| FIGURA 3.5: PROVETES DAS FORMULAÇÕES EM CRU. ....  | 48 |
| FIGURA 3.6: FORNO MUFLADO “ <i>BOTTON LOAD</i> ”. ....   | 49 |
| FIGURA 3.7: AMOSTRA TEMPERADA APÓS O CICLO DE TRATAMENTO TÉRMICO. ....   | 49 |
| FIGURA 3.8: MOINHO DE DISCOS VIBRATÓRIO (RETSCH RS 100).....   | 49 |
| FIGURA 3.9: PROVETE DA ARGAMASSA 1/3 (13X13X29 MM). ....   | 52 |
| FIGURA 3.10: ARGAMASSA 1/5 DISTRIBUÍDA NOS MOLDES. ....  | 53 |
| FIGURA 3.11: PROVETE DA ARGAMASSA 1/5 APÓS 24 HORAS DE PERMANÊNCIA NO MOLDE. ....  | 53 |
| FIGURA 3.12: FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS<br>ARGAMASSAS.....  | 54 |
| FIGURA 3.13: MISTURADOR MECÂNICO. ....   | 55 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 3.14: EQUIPAMENTO UTILIZADO NO ENSAIO DE ESPALHAMENTO. ....   | 55 |
| FIGURA 3.15: EQUIPAMENTO PARA MEDIDA DA MASSA SATURADA (ARQUIMEDES). ....  | 57 |
| FIGURA 3.16: RELAÇÃO ENTRE F.E.M (mV) E A CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NA SOLUÇÃO<br>(MG/L).....                         | 58 |
| FIGURA 4.2: ESPECTRO DE DRX DAS CVTB SECAS.....  | 65 |
| FIGURA 4.3: ESPECTRO DE DRX DA LAMA CALCÁRIA SECA (LC). ....   | 66 |
| FIGURA 4.4: DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA DE CVTB SECA.....   | 67 |
| FIGURA 4.5: CURVAS CUMULATIVAS, SUPERIOR E INFERIOR (% EM PESO), DA DISTRIBUIÇÃO<br>GRANULOMÉTRICA DA CVTB SECA..... | 67 |
| FIGURA 4.6: CURVA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA LAMA CALCÁRIA SECA. ....   | 68 |
| FIGURA 4.7: CURVAS CUMULATIVAS, SUPERIOR E INFERIOR (% EM PESO), DA DISTRIBUIÇÃO<br>GRANULOMÉTRICA DA LC. ....       | 68 |
| FIGURA 4.8: CURVAS DAS ANÁLISES TÉRMICAS (ATD/ATG) DA LAMA CALCÁRIA SECA. ....                                       | 69 |
| FIGURA 4.9: CURVAS DAS ANÁLISES TÉRMICAS (ATD/ATG) DA LAMA BIOLÓGICA SECA. ...                                       | 70 |
| FIGURA 4.10: CURVAS DAS ANÁLISES TÉRMICAS (ATD/ATG) DA CVTB.....   | 70 |
| FIGURA 4.11: ESPECTROS DE DRX DA FORMULAÇÃO F <sub>1</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO COM<br>CONDIÇÕES DISTINTAS.....   | 74 |
| FIGURA 4.12: ESPECTROS DE DRX DA FORMULAÇÃO F <sub>2</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO COM<br>CONDIÇÕES DISTINTAS.....   | 75 |
| FIGURA 4.13: ESPECTROS DE DRX DA FORMULAÇÃO F <sub>3</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO COM<br>CONDIÇÕES DISTINTAS.....   | 75 |
| FIGURA 4.14: ESPECTROS DE DRX DA FORMULAÇÃO F <sub>4</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO<br>COMCONDIÇÕES DISTINTAS.....    | 76 |
| FIGURA 4.15: ESPECTROS DE DRX DA FORMULAÇÃO F <sub>5</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO COM<br>CONDIÇÕES DISTINTAS.....   | 77 |
| FIGURA 4.16: ESPECTROS DE DRX DA FORMULAÇÃO F <sub>6</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO COM<br>CONDIÇÕES DISTINTAS.....   | 78 |
| FIGURA 4.17: ESPECTROS DE DRX DA FORMULAÇÃO F <sub>7</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO COM<br>CONDIÇÕES DISTINTAS.....   | 78 |
| FIGURA 4.18: ESPECTROS DE DRX DA FORMULAÇÃO F <sub>8</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO COM<br>CONDIÇÕES DISTINTAS.....   | 79 |
| FIGURA 4.19: ESPECTRO DE DRX DA FORMULAÇÃO F <sub>9</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO VI.....                            | 79 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 4.20: ESPECTRO DE DRX DA FORMULAÇÃO F <sub>10</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO VI....                | 80 |
| FIGURA 4.21: ESPECTRO DE DRX DA FORMULAÇÃO F <sub>11</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO VI. ...               | 80 |
| FIGURA 4.22: AMOSTRA DA FORMULAÇÃO F <sub>3</sub> APÓS TRATAMENTO TÉRMICO. ....                          | 81 |
| FIGURA 4.23: MICROGRAFIAS SEM DAS ARGAMASSAS A1/5 COM 28 (DIREITA) E 90 DIAS DE<br>CURA (ESQUERDA). .... | 88 |





## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

| Símbolo/<br>Abreviatura                                   | Descrição   |
|---|---|
| <i>Simbología de entidades</i>                            |   |
| <b>CEPI</b>   | Confederation of European Paper Industries  |
| <b>CELPA</b>  | Associação da Indústria Papeleira Portuguesa  |
| <b>gPS</b>  | Grupo Portucel Soporcel S.A.  |
| <b>SIMRIA</b>   | Sistema Multimunicipal de Saneamento da Ria de Aveiro   |
| <i>Simbología de resíduos</i>                             |   |
| <b>LC</b>   | Lama calcária   |
| <b>LP</b>   | Lama primária   |
| <b>LB</b>   | Lama biológica  |
| <b>CVA5</b>   | Cinzas volantes da queima de biomassa da caldeira auxiliar de Cogeração.  |
| <b>CVTB</b>   | Cinzas volantes da queima de biomassa da Central Termoelétrica  |
| <b>ALF</b>  | Areias do leito fluidizado  |
| <i>Simbología de normas</i>                               |   |
| <b>ASTM</b>   | American Society for Testing and Materials  |
| <b>EN</b>   | Norma Europeia  |
| <b>NP</b>   | Norma Portuguesa  |
| <i>Simbología de compostos na nomenclatura do cimento</i> |   |
| <b>C<sub>3</sub>S</b>                                     | Silicato tricálcico ou Alite ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )   |
| <b>C<sub>2</sub>S</b>                                     | Silicato bicálcico ou Belite ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ )   |
| <b>C<sub>3</sub>A</b>                                     | Aluminato tricálcico ou Celite ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )                                    |
| <b>C<sub>4</sub>AF</b>                                    | Aluminoferato tetracálcico ou Ferrite ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) |
| <b>CSH</b>  | Silicatos de cálcio hidratados ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )                    |
| <b>C<sub>6</sub>AS<sub>3</sub>H<sub>32</sub></b>          | Etringite ( $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )           |
| <i>Simbología de ensaios e determinações</i>              |   |
| <b>ATD</b>  | Análise Térmica Diferencial   |

**ATG** Análise Termo Gravimétrica

**DRX** Difração de Raios X

**FRX** Fluorescência de Raios X

**PR** Perda ao Rubro

***Outras simbologías***

**OPC** Cimento Portland comum “*Ordinary Portland Cement*”

**GSAS** General Structure Analysis System

**CR4** Caldeira de Recuperação de Químicos

**CA5** Caldeiria Auxiliar do Sistema de Cogeração

**CA6** Caldeira Auxiliar da Central Termoelétrica

**LSF** Fator de Saturação da Cal “*Lime Saturation Fator*”

**AR** Módulo de Alumina “*Alumina Ratio*”

**RAA** Reações Álcalis-Agregados

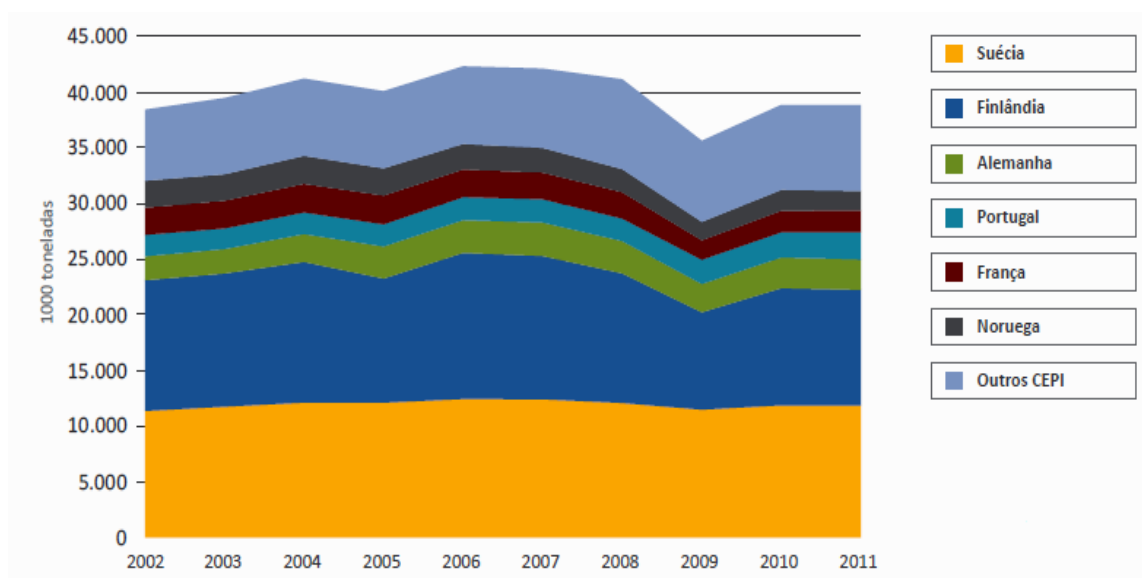
# *CAPÍTULO I*

---



## 1. INTRODUÇÃO

A produção de pasta e papel é uma das indústrias mais importantes em Portugal. Depois da Suécia e da Finlândia, com 30,6% e 26,7% da produção total, respetivamente, Portugal ocupa o 4º lugar europeu na produção de pasta, com 6,3% do total (ver figura 1.1). Se considerarmos apenas as pastas químicas, uma vez que Portugal não produz pastas mecânicas, passa para 3º lugar europeu, com 9,2% da produção deste tipo de pasta [1].



**Figura 1.1: Evolução da produção de pasta química para papel na Europa [1].**

Como qualquer outro processo industrial, a produção de pasta de papel por via química gera um elevado volume de resíduos sólidos, com grandes diferenças em termos da composição e teor de humidade. Estes resíduos sólidos são provenientes: (i) do sistema de recuperação química, o qual produz, principalmente, materiais inorgânicos (chamados dregs, grits e lamas calcárias); (ii) da produção de energia nas caldeiras de biomassa (cinzas volantes e escórias, bem como areias do leito fluidizado) e (iii) lamas provenientes da estação do tratamento de efluentes: lamas primárias (tratamento primário) e lamas biológicas ou secundárias (tratamento biológico) [2], [3].

A Diretiva Europeia 75/442/EEC define como resíduo "*qualquer substância ou objeto da qual o detentor se desfaz ou tem a intenção ou obrigação de se desfazer*" [4].

Atualmente o destino final dos resíduos industriais é um aspeto crítico, sendo desejável alcançar uma simbiose perfeita entre a vertente económica e ambiental. Nos últimos anos, a opção tradicional de deposição em aterro como destino final dos resíduos industriais tem vindo a sofrer limitações, também devido à imposição de taxas ambientais de valor crescente. Na maioria dos países que compõem a União Europeia as taxas de deposição são de 30 €/tonelada de resíduo inerte. Na Irlanda e Inglaterra estas taxas atingem já valores que variam entre 50 e 70 €/tonelada [5]. Assim, os produtores de resíduos são incentivados a procurar soluções alternativas mais sustentáveis e que envolvem a valorização dos resíduos como matérias-primas de outros setores industriais e tecnológicos.

Além do incentivo económico, a legislação europeia impõe limites à quantidade de resíduos que são depositados em aterros. A Diretiva Europeia 1999/31/CE estabelece que deve haver uma redução progressiva na quantidade dos resíduos biodegradáveis depositados em aterro devendo ocorrer uma redução até 2016 de 35% do peso total de resíduos biodegradáveis produzidos [6, 7].

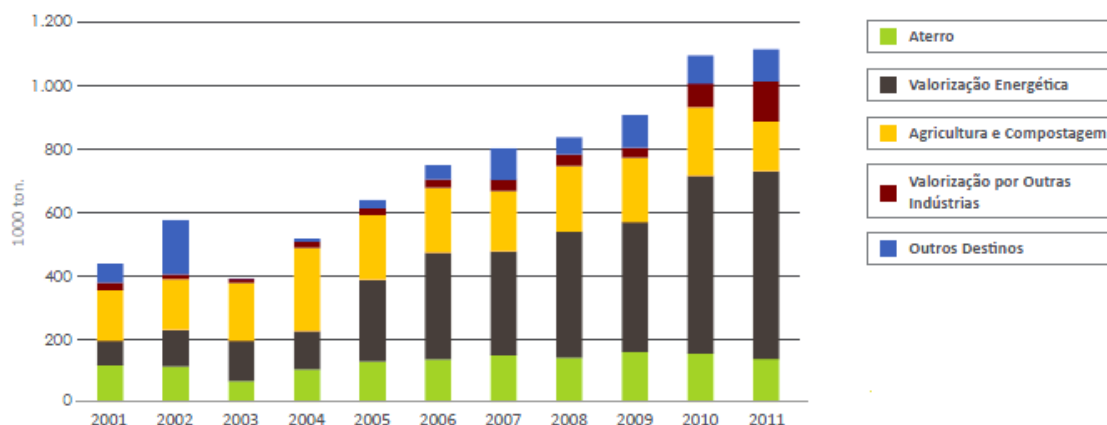
Estas restrições refletem-se no relatório de sustentabilidade publicado pela CEPI “*Confederation of European Paper Industries*”. Segundo este documento, durante a última década a quantidade de resíduos depositada em aterro diminuiu de 32,3 kg/ton de papel produzido para 15,2 kg/ton. A redução de 53% observada entre 2000 e 2010, soma-se à maior descida (80%) verificada entre 1990 e 2000 [8].

**Tabela 1.1: Evolução da quantidade de resíduos depositados em aterro pelas indústrias que produzem pasta de celulose (kg/ton papel).**

|   | 1990  | 2000  | 2005  | 2008  | 2009  | 2010  |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Quantidade de resíduos depositados em aterro (kg/ton papel) | 76,70 | 32,28 | 20,30 | 17,73 | 16,79 | 15,17 |

De entre os resíduos gerados na produção de pasta de papel, as lamas biológicas são as que apresentam maior variabilidade. Têm um baixo teor em sólidos e são produzidas em grande volume, o que requer um pré-acondicionamento para sua manipulação. Podem apresentar agentes patogénicos na sua composição, particularmente compostos orgânicos clorados e vestígios de metais pesados daí a necessidade de controlar o seu tratamento e acondicionamento [7].

Em Portugal, segundo o boletim estatístico da CELPA "Associação da Indústria Papeleira Portuguesa" publicado em 2011, 14% dos resíduos são aplicados na agricultura e compostagem, 11% são reutilizados em outros setores industriais, 53% são encaminhados para recuperação energética e apenas 12% dos resíduos produzidos são depositados em aterro controlado [1] (ver figura 1.2).



**Figura 1.2: Destino final dos resíduos produzidos pela indústria de pasta de papel segundo a CELPA [1].**

Estes dados refletem a crescente preocupação da indústria do papel em dar uma saída ambientalmente sustentável aos resíduos que gera.

Existem também vários estudos que sustentam a possibilidade da recuperação ou reutilização dos resíduos gerados por estas indústrias em outros produtos, com destaque para a indústria cerâmica, construção civil, agricultura e aproveitamento energético. A seguir faz-se um breve sumário dessas potenciais soluções.

## **1.1 LEVANTAMENTO DE SOLUÇÕES DE RECICLAGEM**

### **1.1.1. Materiais de Construção**

O setor de construção civil tem demonstrado um interesse crescente no desenvolvimento de princípios de sustentabilidade, particularmente pela incorporação de resíduos

nomeadamente industriais. Têm sido equacionados recursos que diminuam a pegada energética e o consumo de recursos naturais na elaboração dos produtos [9].

A poupança energética é uma questão importante, tanto do ponto de vista económico como ambiental. Segundo a norma europeia EN 832:1998, dependendo da localização e do clima, as paredes devem ser de um material com um coeficiente de transferência de calor de 0,4 a 0,7W/mK [10, 11]; de acordo com a diretiva 2010/91/31/UE-EPBD, a partir de 2020, todos os edifícios devem ter um consumo de energia mínimo [12]. Em última instância, o objetivo destas normas é reduzir o consumo de energia.

A incorporação das lamelas primárias em produtos cerâmicos, como por exemplo tijolos, gera materiais mais porosos e, conseqüentemente, com menor condutividade térmica. Estes promovem um melhor isolamento térmico e contribuem para a diminuição da fatura de eletricidade das habitações/edifícios onde são utilizados. Além disso, a queima da matéria orgânica, durante a cozedura do material, aporta energia ao processo. Aspeto negativo e a merecer controlo, é o decréscimo da resistência mecânica dos produtos [9].

Outros estudos realizados sobre a incorporação de lamelas primárias em corpos cerâmicos [10, 13-15] mostram que a presença de fibras aumenta a resistência mecânica dos corpos verdes. O ciclo de cozedura pode ser mais curto e obtêm-se produtos mais leves.

As cinzas volantes geradas na queima de biomassa têm sido testadas na substituição de agregados naturais ou de cimento, na elaboração de argamassas e betões [16-20]. Rejini Rajamma incorporou cinzas volantes, como substituto do cimento, em formulações de argamassa. Até teores de 10% (em peso) não foi registado decréscimo da resistência mecânica do material curado. No entanto, o elevado teor de cloretos e sulfatos presentes nestes resíduos requer atenção [16].

Chee Ban Cheah substituiu o cimento portland entre 5 e 15% (em peso) de cinzas volantes e observou uma melhoria das propriedades da argamassa, em especial da sua durabilidade, permeabilidade ao ar e resistência a agentes externos responsáveis pela fissuração dos revestimentos [17].

O papel das cinzas volantes, resultantes da queima de carvão, durante o processo de endurecimento do cimento é atualmente bem conhecido. Em primeiro lugar, a esfericidade



das suas partículas confere-lhe características lubrificantes que melhoram as propriedades reológicas da pasta fresca (antes da conformação). Em segundo lugar, a hidratação das cinzas volantes, com elevados teores em sílica, denominada como reação pozolânica, consome o coproduto da reação de hidratação do cimento (Portlandite) e preenche os poros da estrutura já criada com compostos CSH formados tardiamente, gerando uma estrutura mais compacta e com maior resistência mecânica e durabilidade [21].

A utilização de cinzas volantes, como material ligante suplementar, permite diminuir o teor de cimento Portland e minimizar o ecoindicador dos produtos [22].

Outra forma de valorização das cinzas e das lamas procedentes do tratamento de efluentes pode ser a substituição parcial das matérias-primas no fabrico de clínquer ou cimento [23]. Na fase de queima do clínquer, os compostos voláteis são eliminados, enquanto os metais pesados ficam imobilizados na matriz cerâmica composta por silicatos de cálcio [24]. A carga orgânica das lamas pode aportar energia ao processo durante a fase de calcinação do material, isto se o calor dissipado no forno for usado para secar o resíduo antes de este ser adicionado às restantes matérias-primas. As emissões gasosas são controladas pelo sistema de tratamento de gases de combustão mas o carácter fortemente alcalino da atmosfera do forno é um precioso “lavador de efluentes” [25].

### **1.1.2 Aproveitamento Energético**

Estuda-se, hoje com mais frequência, a utilização de combustíveis alternativos/secundários, tais como lamas procedentes do tratamento de efluentes e resíduos florestais para a produção de energia, em câmaras de combustão de leito fluidizado. No entanto, o elevado teor de humidade das lamas causa uma acentuada diminuição da temperatura da caldeira de incineração. Por outro lado, em termos de custos, a secagem prévia das lamas não apresenta vantagens que compensem a sua posterior utilização como combustíveis secundários [2].

Considerando as caldeiras de biomassa existentes nas unidades industriais que produzem pasta de papel, as lamas resultantes do tratamento de efluentes poderão ser vistas como uma fonte de energia renovável, considerando a sua valorização energética nas próprias caldeiras. Estas lamas são constituídas, geralmente, por uma fração maioritária de água, por uma componente orgânica, quantidades significativas de cinzas e uma fração menor de

metais pesados e compostos organoclorados [26]. Apesar da combustão das lamas poder ser energeticamente deficitária, dado o seu elevado teor de humidade, este processo de eliminação é comum na Europa. De facto, a incineração destes resíduos é o método mais adotado, sobretudo através da tecnologia de leito fluidizado [7].

Na Tabela 1.2 estão identificadas algumas instalações do setor de produção de pasta e papel que integram no seu processo de combustão as lamas resultantes do seu processo produtivo [27].

**Tabela 1.2: Listagem de fábricas de celulose que integram lamas no processo de combustão em caldeiras de leito fluidizado.**

| <b>Instalações</b>                     | <b>Ano</b> | <b>Combustível</b>   | <b>Capacidade</b>                              |
|--|------------|--|--|
| Cartiere Burgo<br>Verzuolo, Itália     | 2001       | Lamas e rejeitos de madeira                                      | 27MWth<br>29 ton/h vapor;<br>86 bar; 490°C     |
| Katrinefors<br>Kraftvarme, Suécia      | 2002       | Lamas e rejeitos de madeira                                      | 36MWth<br>47 ton/h vapor;<br>80 bar; 480°C     |
| Aanevoima Oy<br>Finlândia              | 2002       | Casca, petróleo, estilha de madeira, lamas                       | 157MWth<br>217 ton/h vapor;<br>105 bar; 535 °C |
| Elektrocieplowni<br>Ostroleka, Polónia | 1997       | Mistura de lamas primárias e secundárias                         | 35MWth<br>47 ton/h vapor;<br>40 bar; 450 °C    |
| Vamy On/Vattenfall Oy, Finlândia       | 2001       | Gás natural, lamas primárias e secundárias e resíduos de madeira | 88MWth<br>130 ton/h vapor;<br>115 r; 525 °C    |

### 1.1.3 Uso na agricultura

O processo de compostagem é uma forma de reciclagem cada vez mais utilizada na Europa. Este pode ser entendido como um processo de transformação biológica da parte orgânica contida nos resíduos, da qual resulta um produto denominado composto, o qual é constituído por matéria orgânica, livre de microrganismos patogénicos, rica em lenhina e nutrientes que são de difícil conversão biológica [28].

Vários estudos [29, 30] demonstram que algumas das propriedades das lamas procedentes do tratamento de efluentes, tais como o elevado teor de matéria orgânica, a capacidade de

tamponar o pH alcalino, as baixas concentrações de metais pesados e de contaminantes orgânicos, as tornam adequadas como agentes corretivos ou fertilizantes do solo.

Outros estudos [30-34] sugerem que a aplicação controlada de lamas do tratamento de efluentes das fábricas de pasta de papel nos solos melhora as propriedades físicas, químicas e biológicas dos mesmos, sendo consideradas como um substituto dos fertilizantes. Apesar dos benefícios da aplicação das lamas nos solos, há que ter alguns cuidados como a monitorização periódica da qualidade dos recursos hídricos e das terras de cultivo que se encontram perto da área de aplicação dos resíduos [35].

#### **1.1.4 Outras formas de valorização**

A valorização das lamas celulósicas, geradas no processo de fabrico da pasta de papel, pode ser realizada de outras formas:

- remoção dos iões de metais pesados presentes nas águas residuais e solos, assim como a remoção de fenóis [36-40].
- bioconversão da fração celulósica das lamas em etanol: as lamas com elevado teor de fibras de celulose são tratadas com enzimas que transformam a celulose em glucose; de seguida, ocorre a fermentação da glucose e obtém-se bioetanol [7].

#### **1.1.5 Aspetos importantes na valorização de resíduos**

Como noutros casos, a reutilização de resíduos gerados pela indústria papelreira tem de respeitar condicionantes de ordem técnica, legal e económica. O não cumprimento destes requisitos impossibilita a adoção da solução de valorização. No caso das soluções anteriormente descritas são de equacionar as seguintes vertentes [41].

- Material para compostagem:
  - Aspetos técnicos: (i) a disponibilidade de empresas que praticam compostagem ou elaboram produtos com essa finalidade; (ii) a procura do material em zonas agrícolas próximas. O resíduo deve cumprir os requisitos referidos no Decreto-Lei nº 446/91, de 22 de novembro de 1991 “*Utilização agrícola de lamas de depuração*”.

- Aspectos legais: NP 1048 (1990) “*Matérias fertilizantes. Adubos e corretivos alcanizantes. Características, processos de análises*” e necessidade de um gestor de resíduos autorizado.
- Aspectos económicos: custos de transporte até à empresa de compostagem e de gestão de resíduos.
- Reutilização na indústria cerâmica e na indústria do cimento:
  - Aspectos técnicos: disponibilidade das indústrias e adequação das características dos resíduos a valorizar.
  - Aspectos legais: a fábrica deve possuir licença para tratar resíduos.
  - Aspectos económicos: custos adjacentes à adaptação do material e de transporte.

## 1.2 OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo encontrar soluções para a valorização das lamas geradas no tratamento de efluentes líquidos e no circuito de recuperação de químicos, assim como a utilização das cinzas volantes resultantes da cogeração de energia no processo de fabricação de pasta de papel pelo método Kraft. O estudo envolve a instalação fabril de Cacia, pertencente ao grupo Portucel/Soporcel (gPS).

Estes resíduos serão utilizados no fabrico de clínquer/cimento o qual será posteriormente utilizado na formulação de argamassas.

Na primeira fase realizou-se a caracterização detalhada dos resíduos, em colaboração com o laboratório Raiz (pertencente ao mesmo grupo), e efetuou-se o levantamento das quantidades geradas. Com base nestas informações e de acordo com os produtos-alvo para reciclagem, foram previstos estudos de tratamento e adaptação dos componentes ou misturas, que garantam melhores condições de transporte e incorporação.

Em seguida foram elaboradas diversas misturas e foram testados distintos ciclos de tratamento térmico por forma a obter diferentes tipos de clínquer (belítico e Portland).

### **1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO**

Este trabalho está dividido nos seguintes capítulos:

- Capítulo I: Breve introdução de alguns estudos realizados sobre a valorização dos resíduos a tratar nesta dissertação, sua importância e principais objetivos.
- Capítulo II: Enquadramento teórico do setor da pasta de papel e do setor da construção civil, de modo a perceber o seu papel na valorização dos resíduos em estudo.
- Capítulo III: Procedimento experimental onde se detalham as etapas seguidas na obtenção da formulação das misturas de resíduos, as formulações de clínquer/cimento e a sua posterior adição em argamassas. No mesmo capítulo detalham-se os ensaios de caracterização dos materiais.
- Capítulo IV: Apresentação e discussão dos resultados obtidos.
- Capítulo V: Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.



# *CAPÍTULO II*

---





## 2. ENQUADRAMENTO

### 2.1 GRUPO PORTUCEL/SOPORCEL

O grupo Portucel/Soporcel (gPS) conta com três unidades fabris localizadas em Cacia, Setúbal e Figueira da Foz; todas utilizam o processo Kraft ou ao sulfato na fabricação da pasta de celulose branqueada a partir do eucalipto globulus, matéria-prima nacional.

A instalação fabril de Cacia dedica-se exclusivamente à produção de pasta de celulose (capacidade teórica de 285 mil toneladas/ano), destinada à produção de papéis especiais (décor, revestidos e “tissues” de elevada qualidade).

A fábrica da Figueira da Foz, situada no Complexo Industrial de Lavos, tem uma capacidade de 560 mil toneladas/ano de pasta de celulose e 800 mil toneladas/ano de papéis finos não revestidos. O papel obtido é transformado em folhas para a indústria gráfica e para escritório (tamanhos A4 e A3).

O Complexo Industrial de Setúbal é constituído por duas unidades fabris integradas: uma de pasta branqueada (capacidade teórica de 530 mil toneladas/ano) e outra de papel (capacidade de 795 mil toneladas/ano). O produto final é transformado em papéis para escritório e para a indústria gráfica especialmente para o mercado europeu [42].

#### 2.1.1 Processo produtivo

A matéria-prima utilizada na elaboração da pasta de celulose no gPS é uma variedade de eucalipto denominado *eucalyptus globulus*.

Ao elaborar a pasta, as ligações entre as fibras e a lenhina sofrem rutura por processos químicos ou mecânicos. As pastas químicas podem ser produzidas por digestão alcalina (processo Kraft ou ao sulfato – com soda cáustica e sulfureto de sódio) ou ácida (método do sulfito - ião bissulfito). Os métodos de obtenção da pasta diferenciam-se pelo seu rendimento, qualidade do produto final e pelos processos de elaboração/recuperação dos reagentes químicos.

Em Portugal o método de fabrico da pasta de celulose mais comum é o método químico o qual, quando comparado com o mecânico, diminui a danificação das fibras de celulose e,

portanto, aumenta a resistência e a qualidade do papel. No entanto, quando se considera o grau de desfibrilação da celulose da madeira o método mecânico assegura um rendimento mais elevado (95% contra 40-60% do método químico). Pelo método químico, além da extração completa da lenhina, componente que dá cor à pasta, também se provoca a extração parcial da celulose (50%) e da hemicelulose (10%) [43].

Nas instalações fabris do gPS utiliza-se o processo Kraft para a fabricação da pasta de celulose branqueada (ver figura 2.1, [44] ).

O processo de elaboração da pasta de celulose pelo método Kraft ou ao sulfato tem as seguintes etapas:

#### ***2.1.1.1 Preparação da madeira***

O processo de fabrico inicia-se com a receção e preparação da madeira de eucalipto na forma de rolaria, de comprimento aproximado a 2,2 m (com e sem casca).

Os toros de madeira com casca são encaminhados para a linha de destroçamento onde são descascados. A casca resultante é utilizada na caldeira auxiliar de biomassa e os toros, agora na forma de aparas, são encaminhadas para a linha de crivagem. As aparas são separadas em frações finas e de maior dimensão: as primeiras estão aptas para o cozimento, mas as segundas não sofrem cozimento e são armazenadas ao ar livre.

#### ***2.1.1.2 Impregnação e cozimento da madeira***

Nesta etapa ocorre a extração da maior parte da lenhina (componente da madeira de eucalipto que mantem as fibras de celulose unidas e é responsável pela sua coloração) pela ação da lixívia branca ou licor branco (mistura de reagentes de natureza alcalina constituída por sulfureto e hidróxido de sódio). A lenhina dissolvida no licor tingem-o de escuro, pelo que o licor exausto se denomina licor negro ou lixívia negra.

O processo inicia-se com a entrada das aparas na parte superior dos digestores onde, em contracorrente com o vapor, são aquecidas. Seguidamente passam para a zona de impregnação que se encontra a uma pressão de cerca de 9kgf/cm<sup>2</sup> e uma temperatura de 155 a 170°C, e ficam em contacto com a lixívia de digestão durante cerca de 1h30min. Finalmente a digestão é interrompida, por arrefecimento rápido com lixívia fria e descompressão, obtendo-se uma pasta com a lixívia e que tem uma cor acastanhada.

**2.1.1.3 Lavagem e crivagem da pasta crua**

Após a etapa de impregnação e cozimento, o produto resultante é uma mistura de pasta crua, incozidos e licor negro. A lavagem da pasta crua leva à obtenção do licor negro diluído e à separação dos incozidos da pasta crua adensada.

A pasta crua, produzida em ambas as linhas de cozimento, primeiramente é crivada, com remoção das frações de incozidos e dos aglomerados de fibras ou shives. Estes últimos são lavados e crivados para recuperar as fibras.

**2.1.1.4 Branqueamento**

Após a etapa de lavagem, a pasta crua ainda possui alguma lenhina residual na forma oxidada, sendo necessário um processo de branqueamento para obter o produto final, a pasta branqueada.

No processo de branqueamento a pasta crua sofre estágios sucessivos de reação química com agentes oxidantes, e de extração alcalina utilizando hidróxido de sódio como agente extrator. Entre cada estágio de branqueamento existe uma etapa de lavagem onde a lenhina e outros compostos indesejáveis que dão cor à pasta são separados das fibras de celulose. A pasta branqueada é depois armazenada.

**2.1.1.5 Tiragem da pasta branca**

A suspensão de pasta é armazenada em torres e segue depois para a secção denominada de tiragem, onde se transforma no produto acabado (refinação) na forma de fardos de pasta adequados para expedição.

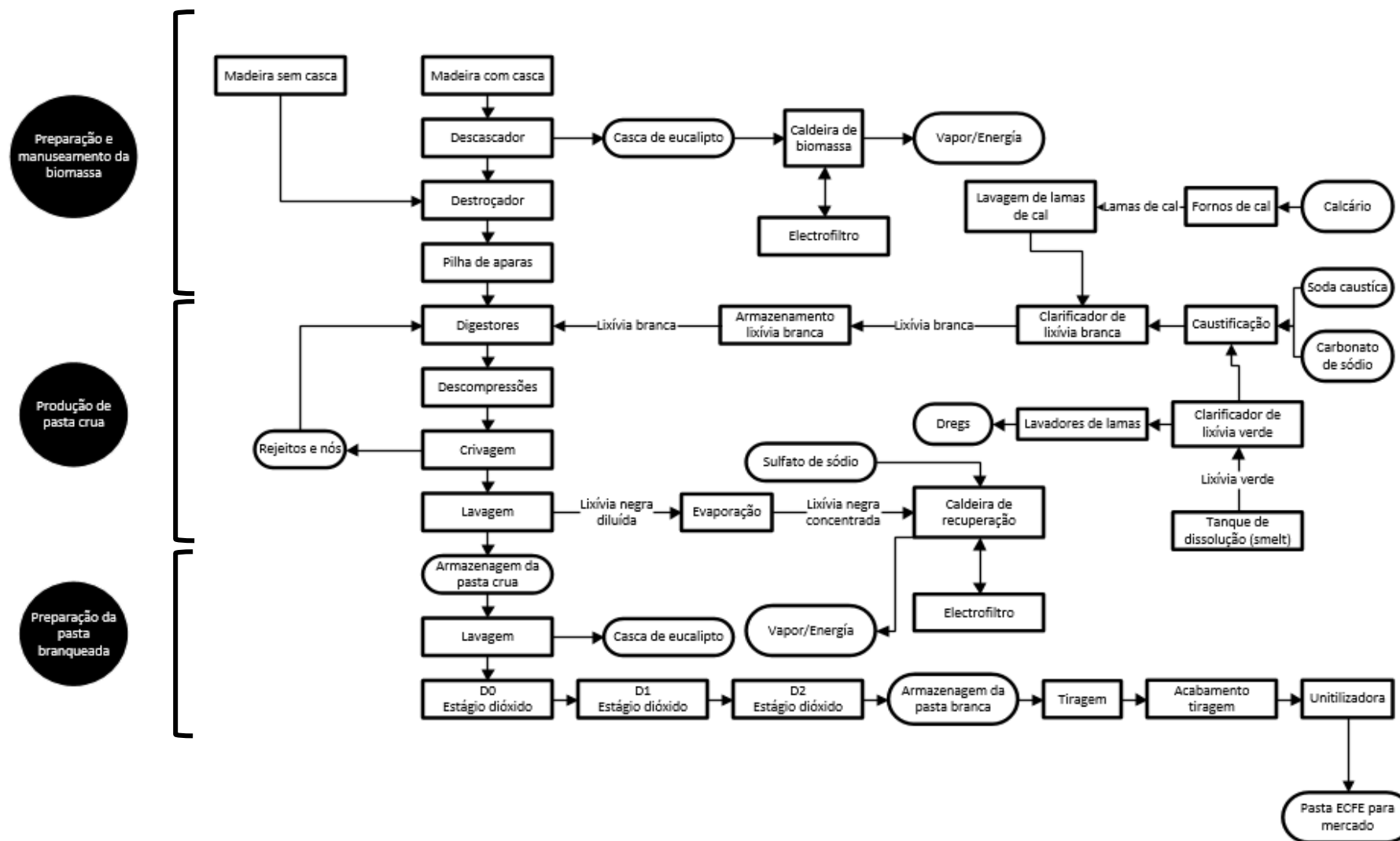
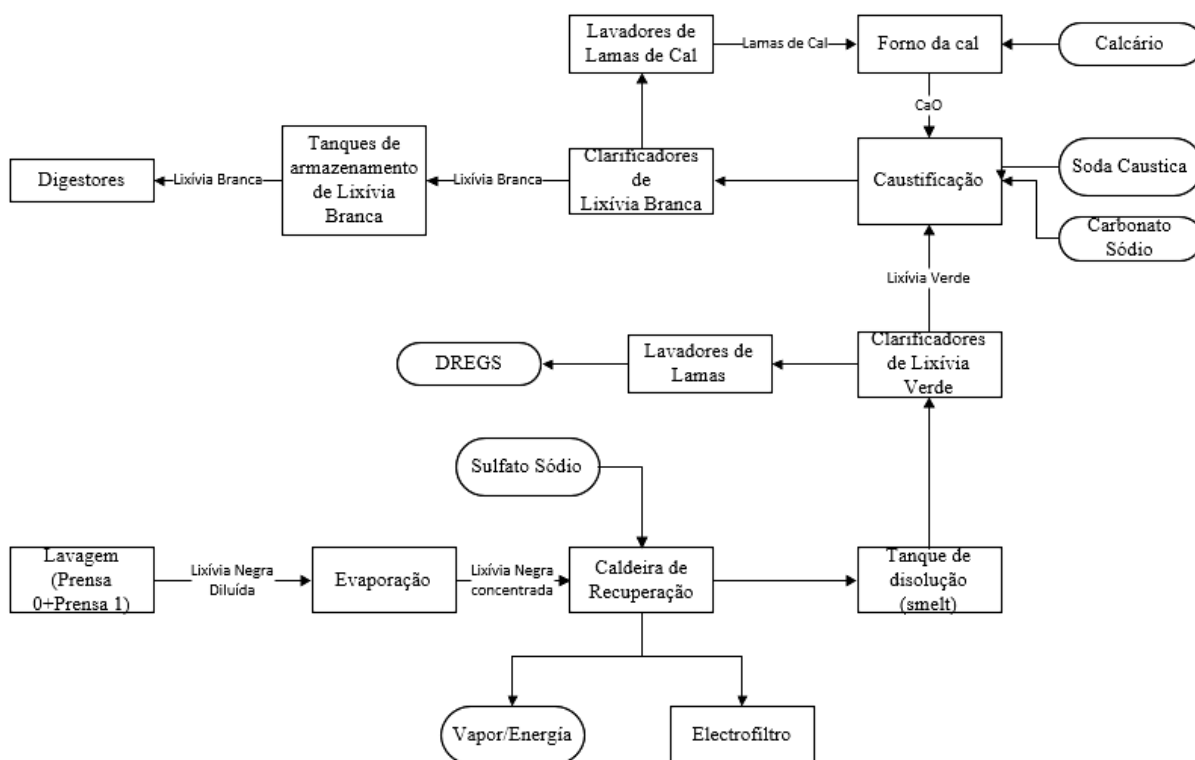


Figura 2.1: Fluxograma geral do processo Kraft da fábrica de Cacia [44].

### 2.1.1.1 Circuito de recuperação de químicos

Tal como as congéneres, esta instalação industrial opera com um circuito de regeneração dos reagentes de cozimento, a *lixívia branca*, e aproveita a carga orgânica para a cogeração de energia elétrica/vapor (ver figura 2.2, [44]). O vapor gerado é utilizado como fonte de calor nas distintas etapas do processo de fabrico.



**Figura 2.2: Diagrama geral da instalação de recuperação de químicos e cogeração de energia/vapor [44].**

As etapas do processo de recuperação química incluem:

- *Evaporação*: o licor negro diluído (15% em peso de sólidos), procedente da etapa de lavagem da pasta crua, é concentrado ao circular por um sistema de evaporadores do tipo “*falling film*”, com circulação forçada, seguindo para duas unidades concentradoras, atingindo um teor final de sólidos na ordem dos 73%.
- *Recuperação de sais inorgânicos e geração de vapor*: na caldeira de recuperação o licor negro concentrado é aquecido até fundir os seus componentes inorgânicos, denominado *smelt*, e queimar os componentes orgânicos para gerar vapor, que é convertido, pela ação de turbogeradores, em eletricidade.

Os gases de exaustão resultantes da queima passam através de dois precipitadores eletrostáticos que recolhem as partículas sólidas.

O *smelt* é composto principalmente por sulfureto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). O sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) é adicionado antes da combustão na caldeira de recuperação para repor as perdas de sulfureto de sódio que ocorrem em cada ciclo. As reações químicas que têm lugar na caldeira de recuperação são:



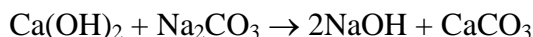
A corrente fundida de sais inorgânicos ou *smelt* passa para um tanque de dissolução que contem lixívia branca diluída originando o *licor verde* (a cor é devida à presença de sais de ferro).

- *Regeneração da lixívia branca:* O licor verde contém impurezas sólidas denominadas *dregs*, que são constituídas maioritariamente por partículas de carbonato de cálcio e de sódio e quantidades menores de carbono residual e de sulfuretos metálicos.

Este licor passa por um clarificador, onde as impurezas sólidas são depositadas e a seguir bombeadas para um silo de armazenamento; o seu teor de humidade varia entre 40% e 60%. O licor verde depurado tem um teor em sólidos inferior a 100 ppm, bem menor do que as concentrações iniciais (800-1200 ppm).

Ao licor verde é adicionado um apagador de cal e extraem-se os resíduos inorgânicos alcalinos denominados *grits*. Estes apresentam teores de humidade entre 8% e 22% e são constituídos, essencialmente, por carbonatos e silicatos de cálcio e sódio. Estas impurezas alcalinas são retiradas do fundo do apagador com um raspador.

A lixívia verde reage com a cal de acordo com a reação:



O leite de cal ( $\text{CaCO}_3$ ) é filtrado, no clarificador de lixívia branca, dando-se a separação da lixívia recuperada ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ ). Posteriormente é encaminhado para um tanque de armazenamento gerando lamas de cal. Para serem recuperadas são lavadas e adensadas, num adensador de tambor rotativo, até atingir teores de humidade de cerca de 25%. Em seguida são introduzidas num forno rotativo onde se gera cal viva (capacidade de produção de 170 t/dia).

### 2.1.1.2 Instalação de tratamento de efluentes

Os efluentes líquidos gerados no processo de fabrico sofrem três tipos de tratamentos (ver figura 2.4, [45]): primário, secundário e de manuseamento das lamas.

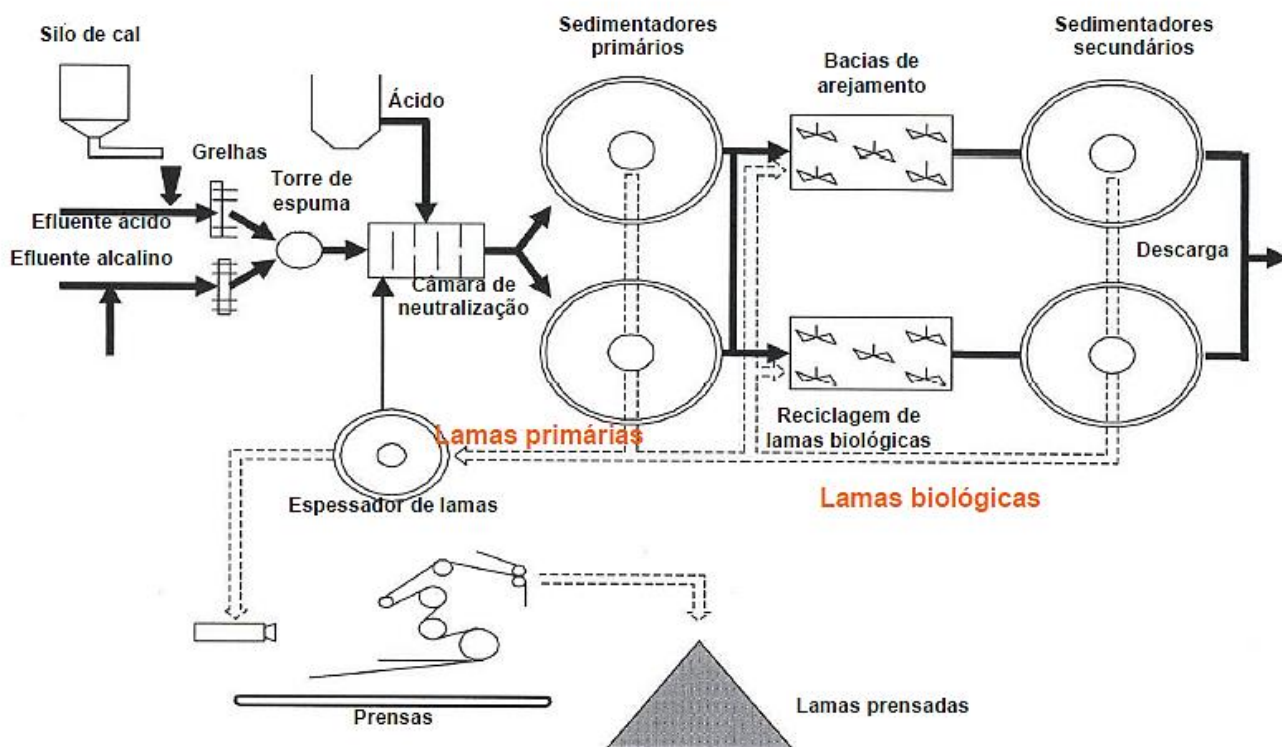


Figura 2.3: Esquema do tratamento de efluentes na fábrica de Cacia [45].

O *tratamento primário* de efluentes tem as seguintes etapas:

- Neutralização pela mistura de um efluente ácido (sulfúrico) e outro alcalino (cal viva).
- Separação dos sólidos leves (nós ou incozidos), pela passagem por um sistema de grelhas mecânicas e de areias (por sedimentação rápida).
- Remoção dos sólidos em suspensão (fibras, carbonatos, cálcio, resíduos da casca do parque de madeiras) que constituem as *lamas primárias*. Estas lamas depositam-se nos sedimentadores primários, sendo removidas por bombagem.

Após o tratamento primário é preciso reduzir a quantidade de matéria orgânica do efluente para o cumprimento das normativas ambientais que regulamentam a sua descarga. Para tal,

o efluente é submetido ao *tratamento secundário de lamas ativadas*, que envolve as seguintes etapas:

- Descarga do efluente nas bacias de arejamento onde se encontram os microrganismos em suspensão, os quais degradam a matéria orgânica (fonte de alimento).
- O efluente com os microrganismos é encaminhado para sedimentadores secundários, onde é removido o excesso de microrganismos; este sedimento constitui a *lama biológica*.
- Tratamento do efluente com cloro para a eliminação de bactérias e odores. O efluente tratado é conduzido ao coletor municipal propriedade da SIMRIA. Esta empresa assegura a descarga do efluente no mar.

Após o tratamento dos efluentes, é necessário o *manuseamento das lamas*, cujo objetivo é facilitar o transporte para o silo de biomassa ou para a pilha de lamas. As etapas deste tratamento são:

- Espessamento da lama biológica, aumentando teor de sólidos de 0,5-1% para 2-3% (em peso).
- Mistura de lamas biológicas com lamas primárias (no GPS esta operação ocorre unicamente na instalação fabril de Cacia).
- Filtro-prensagem das lamas, com o objetivo de diminuir o teor de humidade.
- Transporte das lamas prensadas para o silo de biomassa ou para a pilha de lamas.

#### ***2.1.1.3 Sistemas de cogeração de vapor/energia***

A produção de vapor obtém-se, maioritariamente, a partir da queima da matéria orgânica que o licor negro concentrado contém. Esta é efetuada na caldeira de recuperação de químicos (CR4) cuja capacidade é de 201 ton/h de vapor e que opera a 64 bar e 425°C.

A queima de biomassa interna (aparas de madeira) na caldeira auxiliar (CA5) equipada com a tecnologia de leito fluidizado também produz vapor; esta caldeira tem uma capacidade de 125 ton/h de vapor e opera nas mesmas condições da CR4.



Além das anteriormente descritas, existe outra caldeira auxiliar, que é unicamente utilizada no caso de falha de alguma das anteriores. Esta caldeira utiliza exclusivamente combustíveis fósseis.

A geração de energia elétrica ocorre a partir de dois turbogeradores instalados à saída das caldeiras CR4 e CA5, os quais são impulsionados com o vapor gerado. Estes turbogeradores possuem uma capacidade de produção de energia elétrica de 26MW, para a CR4, e de 6,3 MW, para a CA5. A geração de energia trabalha em sintonia com a Rede Elétrica Nacional.

#### 2.1.1.4 Central Termoelétrica de Biomassa

Existem centrais termoelétricas de biomassa nas instalações fabris de Cacia e de Setúbal, sendo recente o seu arranque (2010). Estão equipadas com uma caldeira de leito fluidizado (CA6) e utilizam, como combustível, biomassa florestal e gás natural (capacidade até 57,6 ton/h de vapor e condições de operação de 93 bar e 472°C). Na sua saída existe uma turbina de condensação que converte o vapor gerado em energia elétrica, sendo a capacidade de produção de 12,5 MW.

### 2.1.2 Resíduos gerados no processo de fabrico

No processo produtivo da pasta de celulose, como foi descrito no ponto anterior, gera-se uma série de resíduos, os quais se enumeram na tabela 2.1.

**Tabela 2.1: Resíduos gerados no processo de fabrico do grupo Portucel/Soporcel.**

| <b>Resíduo</b>                         | <b>Localização</b>  |
|--|---|
| <b>Rejeitos de madeira</b>             | Parque de madeiras (crivagem de aparas)                               |
| <b>Incozidos e nós</b>                 | Cozimento/Impregnação   |
| <b>Dregs</b>                           | Circuito de recuperação química (clarificador do licor verde)         |
| <b>Grits</b>                           | Circuito de recuperação de químicos (apagador de cal)                 |
| <b>Lamas calcárias (LC)</b>            | Circuito de recuperação de químicos (Clarificador de lixívia branca)  |
| <b>Lamas primárias (LP)</b>            | Tratamento primário de efluentes líquidos (sedimentador primário)     |
| <b>Lamas biológicas (LB)</b>           | Tratamento secundário de efluentes líquidos (sedimentador secundário) |
| <b>Cinzas volantes I (CVA5)</b>        | Instalação de cogeração de energia/vapor                              |
| <b>Cinzas volantes II (CVTB)</b>       | Central Termoelétrica de Biomassa                                     |
| <b>Areia de leito fluidizado (ALF)</b> | Caldeiras CA5 e CA6   |

As quantidades geradas destes resíduos no gPS podem ser visualizadas na figura 2.4 (% em peso em base húmida) e tabela 2.2 (toneladas de resíduo/ano) [46]. Estes valores resultam já da ponderação das três instalações fabris do grupo, de forma a ter em conta as contingências inerentes às diferenças processuais existentes (eficiência entre ciclos de manutenção, paragens planeadas, avarias, etc.).

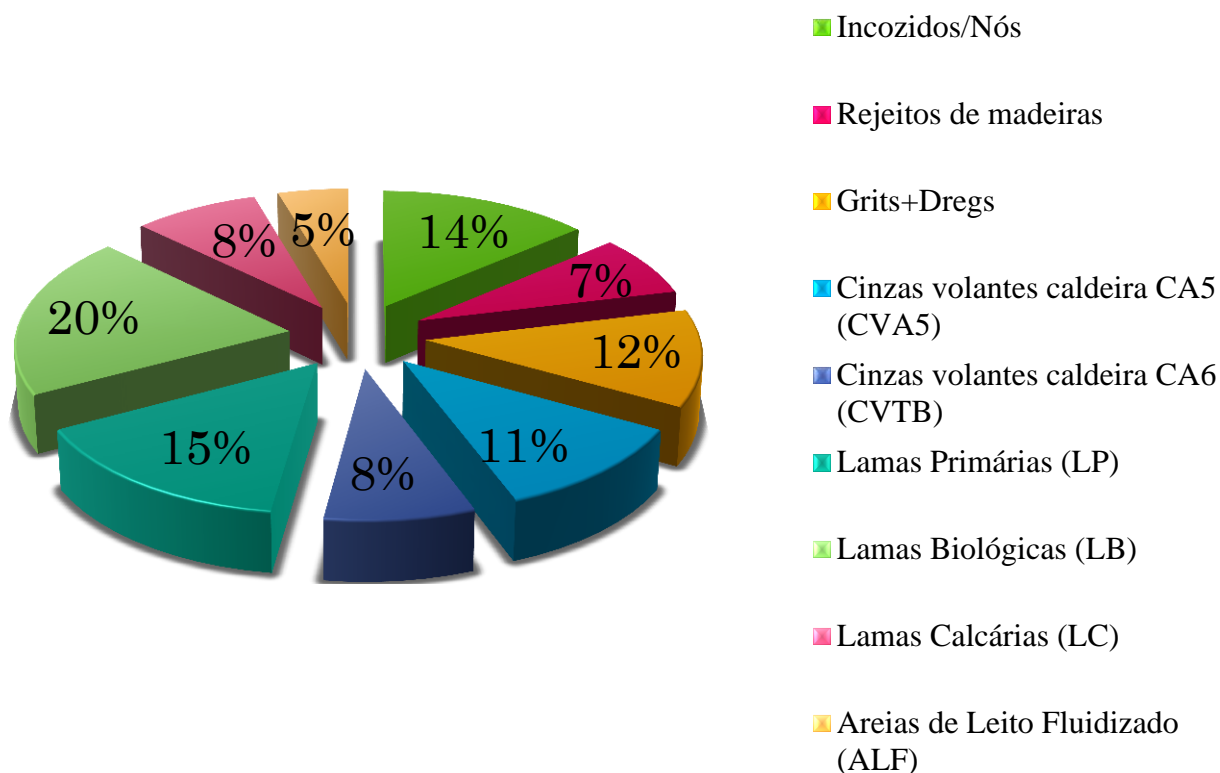


Figura 2.4: Quantidade de resíduos gerados, em base húmida, no grupo Portucel/Soporcel [46].

Tabela 2.2: Quantidades de resíduos gerados no grupo gPS (ton. base húmida/ano) [46].

| RESÍDUO                         | QUANTIDADES GERADAS<br>(toneladas base húmida/ano) |
|---------------------------------|--|
| Rejeitos de Madeira             | 45000  |
| Incozidos/Nós                   | 24375  |
| Grits+Dregs                     | 38594  |
| Cinzas volantes I (CVA5)        | 36400  |
| Cinzas volantes II (CVTB)       | 26000  |
| Lamas Primárias (LP)            | 49057  |
| Lamas Biológicas (LB)           | 65000  |
| Lamas de cal (LC)               | 26871  |
| Areia de leito fluidizado (ALF) | 15055  |

## 2.2 PRODUÇÃO DE CLÍNQUER/CIMENTO

### 2.2.1 Matérias-primas

O clínquer Portland, componente principal do cimento comum, é constituído principalmente por óxido de cálcio (62-68%), óxido de silício (17-25%), óxido de alumínio (2-9%) e óxido de ferro (0,5-6,0%). Este material consegue-se com uma mistura das matérias-primas convenientemente moídas, designada “*farinha de cimento*”, constituída por carbonatos, aluminossilicatos e compostos de ferro e alumínio (óxidos).

O *componente calcário* corresponde a 75-80% do peso da farinha de cimento comum, sendo o composto principal o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), na forma de calcite ou aragonite, que geralmente está acompanhado de outros componentes menores ou impurezas.

Assim, a quantidade e a natureza das impurezas presentes, como por exemplo as argilas ou os minerais de ferro hidratados, considerados como materiais menos duros, facilitam a redução do tamanho de grão do calcário, diminuindo os custos energéticos e os tempos de moagem. Estas impurezas tem temperaturas de dissociação mais baixas que a da descarbonatação do  $\text{CaCO}_3$ , o que permite a redução da temperatura de cozedura.

O segundo constituinte é o *componente argiloso* que é usualmente utilizado como fonte simultânea de silício e alumínio. Na natureza existe uma grande variedade de recursos minerais ricos em aluminossilicatos, sendo os principais as argilas e as margas.

As margas são rochas sedimentares que resultam da deposição de carbonato de cálcio e de material argiloso em jazidas de feldspatos já existentes. As argilas são principalmente aluminossilicatos hidratados, com estrutura lamelar ou em camada, acompanhados de outros compostos minoritários (quartzo, gesso, sulfuretos de ferro e álcalis).

Os *corretores* podem ser classificados em siliciosos, aluminosos e ferroginosos (ver tabela 2.3, [47]), sendo adicionados, em pequenas quantidades (1-2% em peso), quando existem deficiências composicionais na mistura dos componentes maioritários.

Tabela 2.3: Classificação dos corretores minerais [47].

| CLASSIFICAÇÃO                                   | NATURAIS                 | INDUSTRIAIS  |
|---|--------------------------|--|
| Siliciosos ( $\text{SiO}_2 > 70\%$ )            | Areias/Margas siliciosas | Cinzas Volantes/Escórias de alto-forno/Lamas da indústria cerâmica |
| Aluminosos ( $\text{Al}_2\text{O}_3 > 30\%$ )   | Bauxite                  |  |
| Ferroginosos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 40\%$ ) | Hematite/Pirite          | Lamas Vermelhas<br>Poeiras Siderúrgicas                            |

Existem certos compostos, *componentes menores*, que são introduzidos pelas matérias-primas e que, dependendo de seu teor na mistura, podem prejudicar seriamente as propriedades do produto final, originando por exemplo fenómenos expansivos e de corrosão nas estruturas de aço. Na tabela 2.4 apresentam-se alguns deles e o seu efeito.

Tabela 2.4: Componentes menores e suas consequências.

| COMPOSTO              | CONSEQUÊNCIAS   |
|-----------------------|---|
| MgO                   | Gera expansões tardias no processo de hidratação dos compostos principais do clínquer quando se encontra livre ( $> 2\%$ em peso do cimento)      |
| NaO, K <sub>2</sub> O | Reagem com os agregados siliciosos adicionados gerando fenómenos expansivos ( $\text{NaO} + \text{K}_2\text{O} > 0,6\%$ em peso do cimento)       |
| Sulfatos              | Os sulfatos alcalinos combinados no clínquer aceleram o desenvolvimento da resistência mecânica do cimento (2,5-4% peso da farinha)               |
| Cloretos              | Em concentrações superiores a 0,1% (em peso) no cimento geram cloretos livres, os quais são capazes de corroer as estruturas de aço.              |
| Flúor                 | O teor mássico de flúor tem que ser inferior a 0,2%, já que atrasa o tempo de presa (tempo de início do endurecimento do cimento).                |
| Fosfatos              | Causam a estabilização da belite, inibindo a formação da alite (compostos principais do clínquer), quando o teor é $> 0,3\%$ da massa da farinha. |

### 2.2.2 Processo produtivo

O processo produtivo do clínquer/cimento pode ser dividido nas seguintes etapas:

- **Extração das matérias-primas da pedreira** pela colocação controlada de cargas explosivas. Uma vez extraído o minério adicionam-se os corretores minerais, que podem ser resíduos industriais.
- **Britagem** que é realizada com um britador de martelos e reduz a granulometria do material (inferior a 90 mm); o material britado é depois transportado, através de telas de borracha, até à instalação fabril onde é armazenado.
- **Moagem do cru** onde se afina a granulometria e a composição química da mistura de matérias-primas que vai a formar a farinha do cimento ou o cru. Esta operação pode realizar-se em moinhos verticais de galgas (ver figura 2.6, [48]), ou em moinhos horizontais de bolas de aço (ver figura 2.7, [47]).



Figura 2.5: Moinho vertical [48].



Figura 2.6: Moinho horizontal de bolas [47].

- **Cozedura do cru** pela passagem do material num forno rotativo inclinado, onde vai sofrer distintos estágios de temperatura, obtendo-se o clínquer.

O cru é introduzido no topo do forno e passa numa torre de ciclones dispostos em série onde sofre a pré-calцинаção; o calor dos gases de exaustão do forno é aproveitado para assegurar temperaturas entre 500°C e 1050°C nos distintos ciclones. Com as trocas de calor, o cru atinge uma temperatura de 850°C; os gases exaustos ainda possuem temperaturas da ordem dos 350°C sendo utilizados na etapa de moagem/secagem do cru.

Por efeito da rotação e da inclinação do forno, o cru movimenta-se lentamente e em contracorrente com os gases quentes até ao exterior do forno, onde se situa a chama do queimador (temperatura máxima de 2000°C). O material cozido, o clínquer, sai do forno a temperaturas entre 1450°C e 1500°C e é descarregado de forma contínua.

- **Arrefecimento rápido do clínquer** pela injeção de ar frio. A temperatura diminui, rapidamente, de 1200°C para 150°C, para evitar a transformação da alite em belite e óxido de cálcio livre.
- **Obtenção do cimento** com a adição dos restantes componentes, como o gesso e outros aditivos (ex. cinzas volantes, calcário ou outros materiais com propriedades hidráulicas – escória de alto forno), com ajuste da composição à classe/tipo de cimento.
- **Moagem do cimento** em moinho de bolas de aço até obter a granulometria desejada (superfície específica de Blaine de 2700 m<sup>2</sup>/kg).
- **Armazenamento e expedição do cimento.**

Hoje em dia já é possível fazer análises dos materiais em fluxo contínuo. Nesta indústria evita-se o fabrico (massivo) de material não conforme, pelo que o controlo do processo (ex. perfil de temperatura no forno) e do produto (composição química e mineralógica do clínquer e do cimento) é muito apertado e sofisticado [48-51].

### 2.2.3 Clínquer

As propriedades do cimento estão relacionadas com a composição do seu componente principal, o clínquer. A normativa ASTM C 219-94 define o componente principal do cimento Portland como “o clínquer parcialmente fundido consiste principalmente em silicatos de cálcio hidráulicos”.

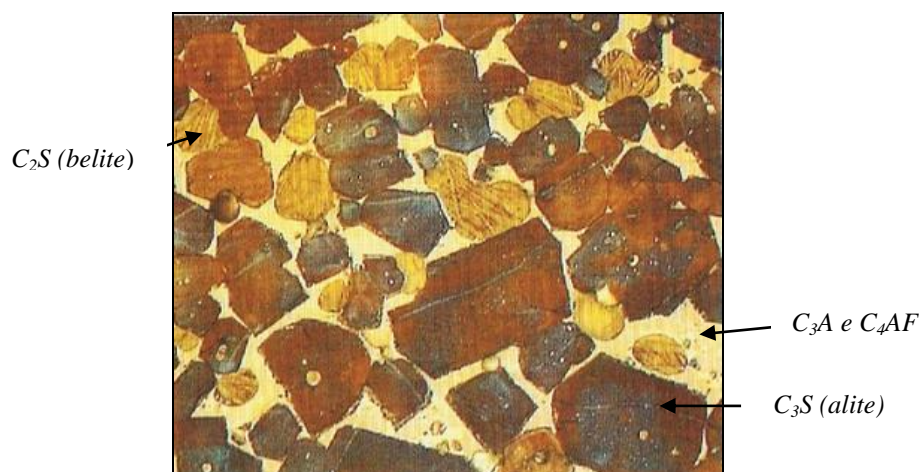
Como descrito na seção 2.2.2, este material hidráulico é obtido pelo tratamento térmico da uma mistura adequada de matérias-primas, denominado clinquerização. Este processo envolve uma série de transformações termoquímicas que se encontram descritas na tabela 2.5 [50].

**Tabela 2.5: Transformações químicas que ocorrem na clinquerização [50].**

| GAMA DE TEMPERATURAS | TRANSFORMAÇÕES QUE OCORREM   |
|----------------------|--|
| 100-200°C            | Evaporação da água livre   |
| 400-700°C            | Deshidroxilação dos minerais argilosos<br>Transformação de quartzo $\alpha$ em $\beta$   |
| 700-900°C            | Descomposição dos carbonatos<br>Formação de aluminatos e ferroaluminatos de cálcio:<br>$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ e $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$   |
| 900-1200°C           | Conversão dos ferroaluminatos e aluminatos de cálcio em<br>$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (celite) e $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (aluminato tricálcico)<br>Formação de belite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) a partir da sílica livre e dos cristais de cal livre. |
| 1200-1350°C          | Formação de cristais de alite ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), pela combinação da belite com cal livre.<br>Início da formação da fase intersticial (líquida) onde se concentram as fases ferroaluminatos cálcicos e aluminatos tricálcicos.  |
| > 1350°C             | Desenvolvimento/crescimento dos cristais pré-existent de alite ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ) e de belite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ).  |

No arrefecimento brusco dá-se a cristalização dos aluminatos e dos ferroaluminatos cálcicos e as transformações polimórficas dos silicatos.

A partir destas transformações termoquímicas obtêm-se as fases do clínquer, que segundo as abreviações da química do cimento são:  $\text{C}_3\text{S}$  (alite),  $\text{C}_2\text{S}$  (belite),  $\text{C}_3\text{A}$  (aluminato tricálcico) e  $\text{C}_4\text{AF}$  (ferrite ou ferroaluminato tetracálcico) (ver figura 2.8 [50]).



**Figura 2.7: Fotomicrografia das fases principais do clínquer [50].**

O *silicato tricálcico ou alite* ( $C_3S$ ) é uma das fases principais do clínquer, constituindo entre 50 e 70% (em peso) do clínquer do cimento Portland. Pode assumir sete formas polimórficas que são estáveis em distintas gamas de temperatura (tabela 2.6, [52]). Todos os polimorfos são similares em termos da posição ocupada pelos iões  $Ca^{2+}$  e  $O^{2-}$  diferenciando-se na orientação dos tetraedros de  $SiO_4^{4-}$ , demonstrando distintos graus de desordem.

**Tabela 2.6: Polimorfos da alite ( $C_3S$ ) e gama térmica de estabilidade [52].**

| TEMPERATURA (°C) | SISTEMA CRISTALOGRÁFICO |
|------------------|-------------------------|
| <620             | Triclínico ( $T_1$ )    |
| 620-920          | Triclínico ( $T_2$ )    |
| 920-980          | Triclínico ( $T_3$ )    |
| 980-990          | Monoclínico ( $M_1$ )   |
| 990-1060         | Monoclínico ( $M_2$ )   |
| 1060 -1070       | Monoclínico ( $M_3$ )   |
| >1070            | Romboédrico (R)         |

A presença de impurezas, como o magnésio, o ferro ou o alumínio contribui para estabilizar o  $C_3S$ , e se decompõe em  $C_2S$  e óxido de cálcio livre, preservando o polimorfo monoclínico de alta temperatura ( $M_3$ ) no clínquer.



O *silicato bicálcico ou belite* ( $C_2S$ ) é a outra fase principal do clínquer de cimento Portland (15-30% em peso); este composto apresenta cinco formas polimórficas (figura 2.8, [50, 52]).

As formas polimórficas  $\alpha_L'$ ,  $\alpha_H'$  e  $\beta$  derivam da variação na orientação dos tetraedros de  $SiO_4^{4-}$  e das posições dos iões  $Ca^{2+}$  em relação à forma mãe  $\alpha$ , sendo estas estruturas da família da glaserite  $[K_3Na(SO_4)_2]$ . A forma polimórfica  $\gamma$  tem uma estrutura similar à da olivina  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ .

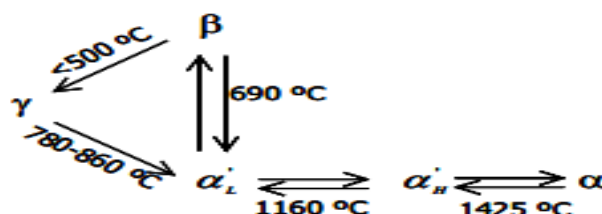


Figura 2.8: Formas polimórficas da belite [50, 52].

A existência das distintas formas polimórficas depende das condições do arrefecimento e da substituição de espécies na rede, principalmente de catiões trivalentes e monovalentes ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ ). A presença destas impurezas estabiliza a forma  $\beta$ - $C_2S$  (que é uma fase metaestável), denominada vulgarmente *larnite*; é o polimórfo que possui propriedades hidráulicas, sendo, por isso, a forma predominante nos clínqueres comerciais. A larnite ( $\beta$ - $C_2S$ ) pode sofrer uma transformação para a forma  $\gamma$ - $C_2S$ , termodinamicamente estável à temperatura ambiente e sem propriedades hidráulicas, se não for estabilizada com elementos adicionais ou impurezas como o magnésio, o ferro e o alumínio, os quais entram na estrutura do polimorfo  $\beta$ - $C_2S$  impedindo o rearranjo estrutural, originando fenómenos de expansão volumica e perda de características hidráulicas.

O *aluminato tricálcico*,  $C_3A$  (5-10% em peso no clínquer de cimento Portland OPC), na sua forma estequiométrica possui uma estrutura cristalina cúbica constituída por catiões  $Ca^{2+}$  e anéis de seis tetraedros de  $Al_6O_8^{18-}$ . Na presença de impurezas, maioritariamente alcalinas como o sódio, pode desenvolver quatro formas polimórficas, cuja predominância depende da concentração das impurezas (tabela 2.7, [53]).

Tabela 2.7: Polimorfos do aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) em função do conteúdo de  $Na_2O$  (% p/p) [53].

| Polimorfo | Conteúdo de $Na_2O$ (% p/p) | SISTEMA CRISTALOGRÁFICO |
|-----------|-----------------------------|-------------------------|
| CI        | 0-1,0                       | Cúbico                  |
| CII       | 1,0-2,4                     | Cúbico                  |
| O         | 3,7-4,6                     | Ortorrômico             |
| M         | 4,6-5,7                     | Monoclínico             |

A fase rica em ferro, o *ferritoaluminato tetracálcico ou ferrite* ( $C_4AF$ ), (5-10% em peso no clínquer do cimento Portland), pode ser considerada como a solução sólida  $Ca_2Al_xFe_{2-x}O_5$  ( $0,0 < x < 1,4$ ). A sua simetria é ortorrômica e não sofre transformações estruturais na presença de outros elementos, tais como Mg, Si, Mn, Ti e Cr.

Os *componentes minoritários* do clínquer Portland são constituídos geralmente por óxido de magnésio livre (0,1-4%), elementos alcalinos (0,5-1,5%) e sulfatos (1-3%). O conteúdo destes compostos depende da natureza química das matérias-primas e do conteúdo de enxofre no combustível utilizado na cozedura.

A propriedade mais importante do cimento é sua capacidade de reagir com a água, formando novas fases sólidas a partir das fases principais do clínquer, que são em geral pouco cristalinas e constituídas por partículas fibrosas irregulares. Denominam-se genericamente como hidratos (C-S-H) e o seu processo de formação é exotérmico (espontâneo). Na hidratação as partículas de silicatos e aluminatos de cálcio vão crescendo e entrecruzam-se, sendo esta ocorrência responsável pelo endurecimento do material. Em simultâneo, formam-se microcristais hexagonais de portlandite [ $Ca(OH)_2$ ], dado o excesso de cálcio no sistema relativamente à composição dos hidratos formados (figura 2.9 [54]).

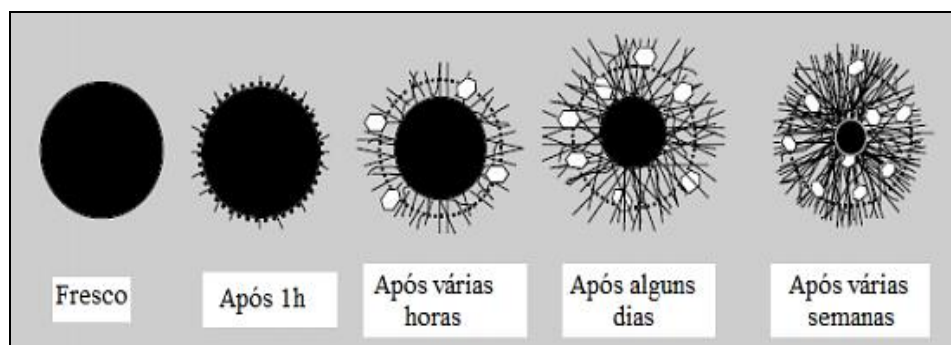


Figura 2.9: Processo de hidratação do cimento [54].

A tabela 2.8 indica as reações de hidratação das fases do clínquer (ver tabela 2.8, [47, 50, 55]).

**Tabela 2.8: Reações de formação das fases hidratadas do clínquer [47, 50, 55].**

| FASE ANHIDRA       | REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO  |
|--------------------|---|
| $C_3S$             | $2C_3S+6H \rightarrow C_3S_2H_3+3CH$<br>$2(3CaO.SiO_2)+6H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O+3Ca(OH)_2$   |
| $\beta-C_2S$       | $2C_2S+4H \rightarrow C_3S_2H_3+CH$<br>$2(2CaO.SiO_2)+4H_2O \rightarrow 3,3CaO.2SiO_2.3H_2O+0,7Ca(OH)_2$  |
| $C_3A$ (sem gesso) | $C_3A+6H \rightarrow C_3AH_6$<br>$3CaO.Al_2O_3+6H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O$  |
| $C_3A$ (com gesso) | $C_3A+3CSH_2+26H \rightarrow C_6ASH_{32}$<br>$3CaO.Al_2O_3+3(CaSO_4.2H_2O)+26H_2O \rightarrow 6CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$                          |
|                    | $C_6ASH_{32}+2C_3A+4H_2O \rightarrow 3C_4ASH_{12}$<br>$6CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O+2(3CaO.Al_2O_3)+4H_2O \rightarrow 3(4CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O)$ |
| $C_4AF$            | $C_4AF+7H \rightarrow C_3AH_6+CFH$<br>$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3+7H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O+CaO.Fe_2O_3.H_2O$                                  |
|                    | $CFH+2CH+nH \rightarrow C_3FH_m$<br>$CaO.Fe_2O_3.H_2O+2Ca(OH)_2+nH_2O \rightarrow 3CaO.Fe_2O_3.mH_2O$   |

A fase hidratada do  $C_3S$  é a responsável pelo desenvolvimento de resistência mecânica nos primeiros dias de cura, devido à sua elevada apetência pelas moléculas da água. A belite reage mais lentamente, mas o aumento da resistência mecânica é gradual e persistente para idades superiores, atingindo valores que ultrapassam o da alite (ver figura 2.10, [56]).

O aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) reage de forma quase instantânea com as moléculas da água gerando em primeiro lugar cristais de hidratos  $C_2AH_8$  ( $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ ) e  $C_4AH_9$  ( $4CaO.Al_2O_3.9H_2O$ ) os quais, tendem a converter-se em  $C_3AH_6$ , fase hidratada termodinamicamente estável à temperatura ambiente. A elevada quantidade de calor libertada na formação dos hidratos iniciais (ver tabela 2.9, [57]) provoca o rápido endurecimento da massa de cimento, o que impossibilita seu manuseamento.

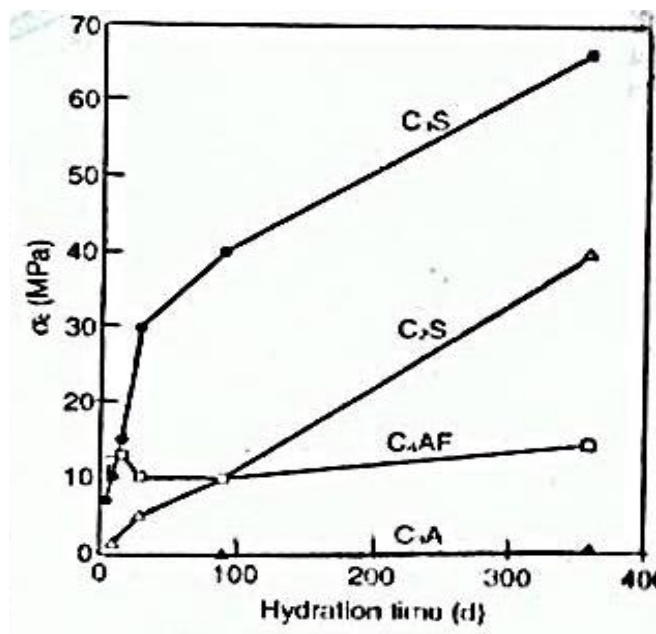


Figura 2.10: Evolução da resistência à compressão desenvolvida pelos hidratos das distintas fases do cimento com o tempo de cura (dias) [56].

Na presença de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) forma-se a etringite ( $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$ ), que forma camadas que envolvem os grãos reduzindo a velocidade de hidratação e minimizando o caráter exotérmico do processo, o qual pode causar problemas dimensionais nas estruturas. Uma vez consumido todo o gesso, a etringite reage com o  $\text{C}_3\text{A}$  remanescente originando  $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ , que corresponde ao produto final da hidratação do aluminato tricálcico.

Tabela 2.9: Calor de hidratação completa das fases puras do clínquer [57].

| FASE                             | CALOR DE HIDRATAÇÃO TOTAL |         |
|----------------------------------|---------------------------|---------|
|                                  | (J/g)                     | (cal/g) |
| $\text{C}_3\text{S}$             | 502                       | 120     |
| $\text{C}_2\text{S}$             | 260                       | 62      |
| $\text{C}_3\text{A}$ (sem gesso) | 867                       | 207     |
| $\text{C}_4\text{AF}$            | 419                       | 100     |

A cinética de hidratação da ferrite ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) é muito similar à fase  $\text{C}_3\text{A}$ , mas menos espontânea e muito menos exotérmica, sendo o produto de hidratação uma fase sólida constituída pelos compostos  $\text{C}_3\text{AH}_6$  e  $\text{C}_3\text{FH}_m$ .

## 2.2.4 Cimento

A normativa portuguesa NP/EN 197-1 define o cimento como “*ligante hidráulico, ou seja, material inorgânico finamente moído que, quando misturado com água, forma uma pasta, que endurece por meio de reações de hidratação e processos e que, após o endurecimento, mantém a sua resistência e estabilidade, mesmo debaixo da água*”.

### 2.2.4.1 Cimento Portland

O cimento Portland (OPC) é o ligante hidráulico mais utilizado nos dias de hoje, sendo um material económico e extensamente aplicado em materiais do setor da construção como argamassas e betões.

O cimento Portland resulta da mistura do clínquer com outros componentes como gesso, escórias de alto-forno ou materiais pozzolânicos entre outros, em quantidades dependentes da sua aplicação.

De acordo com a normativa NP/EN 197-1 o cimento comum (CEM) pode ser classificado em função das adições suplementares (tabela 2.10, [50, 58]), embora a normativa NP/EN 196-1 classifique o material em função da resistência (em MPa) atingida ao fim de 28 dias: classe 32,5 (média), 42,5 (elevada) e 52,5 (muito elevada).

**Tabela 2.10: Classificação dos cimentos comuns [50, 58].**

| DESIGNAÇÃO | DENOMINAÇÃO                                 | COMPONENTES         |                               |                 |
|------------|---|---------------------|-------------------------------|-----------------|
|            |   | Clínquer<br>(% p/p) | Adição <sup>1</sup><br>(%p/p) | Gesso<br>(%p/p) |
| CEM I      | Cimento Portland                            | 95-100              | ---                           | 0-5             |
| CEM II     | Cimento Portland com adições                | 80-94               | 6-20                          | 0-5             |
|            |   | 65-79               | 21-35                         | 0-5             |
| CEM III    | Cimento Portland com escórias de alto-forno | 35-64               | 36-65                         | 0-5             |
|            |   | 20-34               | 66-80                         | 0-5             |
|            |   | 5-19                | 81-95                         | 0-5             |
| CEM IV     | Cimento Pozolânico                          | 65-89               | 11-35                         | 0-5             |
|            |   | 45-64               | 36-55                         | 0-5             |
| CEM V      | Cimento Composto                            | 40-64               | 18-30                         | 0-5             |
|            |   | 20-39               | 31-50                         | 0-5             |

<sup>1</sup> As adições podem ser: escória de alto-forno (S), sílica de fumo (D), pozzolana natural (P) ou calcinada (Q), cinzas volantes siliciosas (V) ou calcárias (W), calcário (L) ou xistos calcinados (T).

#### 2.2.4.2 Cimento Belítico

No fabrico do cimento Portland comum a descarbonatação do componente calcário é uma reação endotérmica e origina a emissão de CO<sub>2</sub>. A minimização das emissões deste gás com efeito de estufa é, atualmente, uma das preocupações ambientais com mais relevo. Desde 1990 a quantidade de CO<sub>2</sub> emitida está limitada nos países desenvolvidos, havendo penalizações quando se superam os limites estabelecidos.

É de realçar que na produção de 1 kg de cimento Portland são necessários 1,209 kg de CaCO<sub>3</sub> cuja decomposição produz 0,532 kg de CO<sub>2</sub>. Esta quantidade corresponde, aproximadamente, a metade das emissões de CO<sub>2</sub> produzidas no fabrico deste material [59].

Uma alternativa para a redução das emissões de CO<sub>2</sub> é a produção de cimento, denominado de baixa energia, como é o **cimento belítico**. No fabrico deste cimento o conteúdo de carbonato de cálcio no cru é menor, ou seja, o denominado fator de saturação da cal (LSF) é menor. Assim, o consumo de energia é reduzido (10%) devido à redução da temperatura máxima de clínquerização (cerca de 150°C inferior à do clínquer Portland). Por outro lado, em termos composicionais no clínquer, a redução do fator de saturação de cal (LSF) leva ao aumento do teor da fase C<sub>2</sub>S (70-30%) e à redução da percentagem da fase C<sub>3</sub>S (20-50%) [60]. Por isso, os cimentos belíticos hidratam mais lentamente pelo que o endurecimento ocorre de forma mais lenta.

### 2.3 ARGAMASSAS

A normativa europeia IPQ EN 998-2:2010 define como argamassa uma “mistura de um ou mais ligantes inorgânicos, agregados, água e, às vezes adições e/ou aditivos para revestimentos, juntas e alvenaria” [61].

Existem distintas formas de classificação, de acordo com o local de produção, com a conceção ou com sua aplicação final e propriedades. Considerando a aplicação/função e as propriedades podem distinguir-se:

**Argamassas de alvenaria** ou de assentamento; são aplicadas na construção de paredes ou muros de tijolos ou blocos, sendo requerida boa resistência mecânica/aderência e a eliminação de gradientes térmicos e de humidade.

**Argamassas de revestimento** que podem ser aplicadas em multicamada; a primeira camada (chapisco) melhora a aderência das camadas seguintes (emboço e acabamento), com o objetivo principal de regularizar e proteger o acabamento final. As argamassas de revestimento podem, hoje em dia, também ser aplicadas em monocamada (reboco ou estuque) funcionando como uma camada única protetora para o acabamento. As principais propriedades requeridas são trabalhabilidade adequada, baixa permeabilidade à água e boa resistência mecânica.

**Cimentos-cola** aplicados sobre o reboco, parede ou chão para colar elementos decorativos (ex. azulejos). As principais características a atingir são elevada aderência e a eliminação de deformações ou irregularidades dimensionais.

**Massas para juntas** utilizadas para preencher os espaços entre os elementos decorativos e as paredes e que devem apresentar resistência à abrasão e boa aderência.

**Argamassas para suportes de pavimentos** utilizados para alisar a superfície de assentamento do pavimento; devem apresentar elevada resistência à compressão [62, 63].

Em qualquer caso, a formulação de uma argamassa é baseada na premissa de que os vazios existentes no volume de agregados são preenchidos com os produtos de reação do(s) ligante(s), para se atingir uma compacidade máxima e coesão da mistura. A distribuição granulométrica dos componentes deverá ser ajustada, bem como o teor de água a adicionar (de mistura e para a hidratação dos ligantes hidráulicos). A durabilidade do material exige também a utilização de componentes com adequado grau de pureza química, isentos de impurezas (ex. sais, matéria orgânica).





# *CAPÍTULO III*

---



### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 METODOLOGIA GERAL

O procedimento experimental envolveu a recolha e caracterização dos resíduos a utilizar (figura 3.1): lama calcária (LC), lama biológica (LB) e cinzas volantes da queima de biomassa (CVTB); a elaboração das distintas formulações em cru (mistura de resíduos); o tratamento térmico das misturas de resíduos e obtenção das diversas formulações de cimentos para aplicação em argamassas de reboco.



Figura 3.1: Resíduos em estudo.

#### 3.2 RECOLHA E CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

##### 3.2.1 Pressupostos

Os resíduos foram fornecidos pelo grupo Portucel/Soporcel. Todas as fábricas pertencentes ao grupo seguem o mesmo protocolo na produção da pasta de papel branqueada, o processo Kraft ou “ao sulfato”, sendo a variedade *eucalyptus globulus* a utilizada como matéria-prima. Segundo esta premissa, pode-se assumir que os resíduos gerados nas instalações fabris possuem características semelhantes, em termos de constituintes maioritários composicionais e aparência física.

As lamas calcárias e as lamas secundárias foram fornecidas pela fábrica da Figueira da Foz, já que sua produção anual de pasta ao sulfato é a mais significativa do grupo e pode-se assumir que são representativas de todas as fábricas do grupo.

As CVTB utilizadas são provenientes da fábrica de Cacia. Esta instalação fabril e o complexo de Setúbal têm uma caldeira de queima de biomassa de leito fluidizado, distinta da tecnologia usada na fábrica da Figueira da Foz. Por isso, as CVTB geradas em Cacia correspondem ao maior volume de cinzas de queima de biomassa geradas pelo grupo.

O acondicionamento e a identificação foram realizados na Instalação Piloto do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica. Os resíduos em estudo foram devidamente identificados (nome do resíduo e data de receção do lote), homogeneizados/acondicionados em sacos de plástico e conservados em contentores opacos.

### 3.2.2 Ensaios de caracterização

Após o acondicionamento dos resíduos procedeu-se à sua caracterização, envolvendo os ensaios que se enumeram na tabela 3.1.

**Tabela 3.1: Ensaios de caracterização dos resíduos em estudo.**

|      | Teor de<br>humidade<br>(% p/p) | Teor em sólidos<br>(% p/p) | Análises térmicas<br>(ATD/ATG) | Distribuição<br>granulométrica | Composição<br>mineralógica | Composição<br>química | Conteúdo em<br>cloretos<br>(% p/p) |
|------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| CVTB | ⊕                              | ⊕                          | ⊕                              | ⊕                              | ⊕                          | ⊕                     | ⊕                                  |
| LC   | ⊕                              | ⊕                          | ⊕                              | ⊕                              | ⊕                          | ⊕                     | ⊕                                  |
| LB   | ⊕                              | ⊕                          | ⊕                              |                                |                            | ⊕                     | ⊕                                  |

#### 3.2.2.1 Determinação do teor de humidade/teor em sólidos

O teor de humidade/teor em sólidos (% em peso) dos resíduos em estudo foi determinado utilizando uma estufa sem circulação forçada (temperatura de operação  $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ), um excicator e uma balança (precisão 0,0001g), segundo o procedimento experimental descrito na norma europeia EN 12880:2000 “*Characterization of sluges: Determination of dry residue and water content*”.

#### 3.2.2.2 Análises térmicas

O comportamento térmico dos resíduos foi avaliado através de análises térmicas gravimétrica (ATG) e diferencial (ATD). As amostras foram secas a  $105^{\circ}\text{C}$  e posteriormente moídas e peneiradas a  $63\mu\text{m}$ . Foram utilizados 50mg de material o qual foi colocado num cadinho de alumina de  $100\mu\text{l}$ ; o ensaio foi efetuado num *Setaram Labsys DTATG/DSC* com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $1400^{\circ}\text{C}$  em ar.

**3.2.2.3 Distribuição granulométrica**

A determinação da distribuição granulométrica dos resíduos foi efetuada após secagem a 105°C. A distribuição granulométrica da LC foi determinada por sedimentação e interferência laser (analisador Coulter LS 230). A amostra foi colocada dentro de um copo de vidro num banho de água com ultrassons, à temperatura ambiente, durante 10 minutos, antes de se fazer a medição.

A distribuição granulométrica da amostra de CVTB seca foi determinada numa coluna de peneiros com aberturas da malha entre 1 mm e 0,063 mm, tendo-se pesado o resíduo que permaneceu em cada um deles.

No caso da LB considerou-se não ser necessário determinar a sua distribuição granulométrica devido à sua natureza orgânica e à aparência da amostra seca (agregados), o que levaria a uma determinação muito imprecisa.

**3.2.2.4 Composição mineralógica**

A composição mineralógica das amostras de LC e CVTB foi determinada por Difração de Raios X (DRX). Os materiais foram previamente secos (a 105°C), e depois fragmentados manualmente (num almofariz) e crivados a 63µm. O aparelho utilizado foi um Rigaku-Geigerflex, que opera com radiação K.α.Cu ( $\lambda = 1,5418$ ). A velocidade de varrimento foi de 3°2θ/min, entre 4° e 80°. Para as amostras de LB não foi efetuada a análise mineralógica pois segundo as análises realizadas pelo Laboratório RAIZ, o resíduo é maioritariamente orgânico [64].

**3.2.2.5 Composição química**

Para a determinação da composição química dos resíduos, previamente secos (a 105°C), moídos e peneirados, avaliou a perda ao rubro (a 1000°C), e os teores dos distintos componentes convertidos para óxidos (sendo CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> os maioritários) através da Fluorescência de Raios X (FRX, X-Ray Fluorescence, Philips X'Pert PRO MPD)

**3.2.2.6 Determinação do teor em cloretos**

A determinação do teor em cloretos (% em peso) os resíduos em estudo (secos, moídos e peneirados), envolveu uma digestão ácida com uma solução aquosa de HNO<sub>3</sub> (concentração de 10% em volume). A mistura ácida de cada resíduo foi filtrada por

gravidade e lavada com água desionizada até se obter um volume total de 500 mL. A 50 mL de cada solução digerida foram adicionados 2 mL do agente reativo ISA (solução de 5M  $\text{NaNO}_3$  que funciona como estabilizador da força iônica) e procedeu-se à medida do teor de cloretos utilizando um eletrodo seletivo de cloretos (Cat.No.CI01501) devidamente calibrado (figura 3.2).



Figura 3.2: Equipamento de medição de cloretos.

### 3.3 FORMULAÇÕES TESTADAS

#### 3.3.1 Formulações em cru

Após a caracterização dos resíduos em estudo procedeu-se à preparação das distintas formulações em cru (mistura dos resíduos); a incorporação das lamas biológicas e das lamas calcárias foi efetuada com os materiais tal como recebidos da fábrica. O terceiro componente da formulação em cru, as CVTB, foi peneirado (peneiro de  $63\mu\text{m}$ ).

A homogeneização da mistura dos resíduos foi feita num moinho de jarras, de 500 mL de capacidade, utilizando bolas de alumina como corpos moentes.

As proporções, de cada resíduo, usadas na preparação das formulações em cru (ver tabela 3.1) têm em consideração as seguintes linhas condutoras:

- Propriedades do clínquer: dependendo da classe de material alvo (belítico ou Portland), afinaram-se as proporções dos resíduos com base nas equações de Bogue (ver tabela 3.2, [83]) e no parâmetro LSF “*Lime saturation fator*” [65].

Tabela 3.2: Equações de Bogue modificadas [83].

| FASES MINERAIS<br>(% em peso)           | EQUAÇÕES   |
|---|--|
| Alite (C <sub>3</sub> S)                | $2,0973 \times \text{CaO} - (3,18096 \times \text{SiO}_2 + 2,91252 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,38557 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,952585 \times \text{SO}_3)$ |
| Belite (C <sub>2</sub> S)               | $3,01917 \times \text{SiO}_2 - 0,751917 \times \text{C}_3\text{S}$   |
| Aluminato Tricálcico (C <sub>3</sub> A) | $2,80281 \times \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,79881 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$  |
| Ferrite (C <sub>4</sub> AF)             | $3,21512 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$   |

O LSF é determinado pela relação entre a concentração de cal, sílica, alumina e óxido de ferro (ver equação 3.1). Nos clínqueres atuais este parâmetro oscila entre 92% e 98%, enquanto valores superiores a 100% indicam a existência de cal por combinar.

$$LSF = 100 \times (\%CaO + 0,75 \times \%MgO) / (2,8 \times \%SiO_2 + 1,18 \times \%Al_2O_3 + 0,65 \times \%Fe_2O_3)$$

$$LSF = \frac{100 \times (\%CaO + 0,75 \times \%MgO)}{2,8 \times \%SiO_2 + 1,18 \times \%Al_2O_3 + 0,65 \times \%Fe_2O_3} \quad Eq. 3.1$$

- Máximo consumo de resíduos (de preferência total), tendo como base a quantidade relativa de cada resíduo gerada no grupo Portucel/Soporcel.

**Tabela 3.2: Composições em cru testadas (% em peso).**

| FORMULAÇÃO       | LB (%p/p) | LC (%p/p) | CVTB (%p/p) |
|------------------|-----------|-----------|-------------|
| F <sub>1</sub>   | 1,75      | 65,48     | 32,78       |
| F <sub>2</sub>   | 15,12     | 47,81     | 37,07       |
| F <sub>3</sub> * | 55,14     | 22,79     | 22,07       |
| F <sub>4</sub>   | 30,61     | 49,04     | 20,35       |
| F <sub>5</sub>   | 24,96     | 59,69     | 15,36       |
| F <sub>6</sub>   | 9,51      | 67,38     | 23,12       |
| F <sub>7</sub>   | 57,28     | 29,31     | 13,41       |
| F <sub>8</sub>   | 41,00     | 46,00     | 13,00       |
| F <sub>9</sub>   | 43,63     | 40,96     | 15,41       |
| F <sub>10</sub>  | 42,00     | 45,00     | 13,00       |
| F <sub>11</sub>  | 43,00     | 47,00     | 10,00       |

\* Formulação em cru preparada a partir das quantidades relativas de cada resíduo produzido no gPS.

O teor de humidade/teor em sólidos (% em peso) das formulações preparadas foi determinado tendo como objetivo principal aferir a sua adaptabilidade para o transporte e manuseamento, em particular no setor cimenteiro.

O teor de humidade/teor em sólidos foi determinado numa balança automática (Amb 310, figura 3.3), colocando uma amostra de cada formulação em cru até secar completamente. A diferença entre a massa antes e após a secagem corresponde à percentagem de humidade da amostra.



**Figura 3.3: Balança automática Amb 310.**

### **3.3.2 Ciclos de clinquerização testados**

Após preparação das formulações em cru, estas foram submetidas a um tratamento térmico para obtenção do material pretendido (clínquer Portland ou belítico), variando as condições de temperatura e de tempo de clinquerização. A tabela 3.3 lista os distintos ciclos testados para cada formulação.



Tabela 3.3: Tratamentos térmicos testados para cada formulação.

| CICLO DO FORNO                       |                                      |                         |                        |                        | FORMULAÇÃO                      |
|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|
| SEGMENTO<br>I                        | SEGMENTO<br>II                       | SEGMENTO<br>III         | SEGMENTO<br>IV         | SEGMENTO<br>V          |                                 |
| 1000°C<br>T.A <sup>1</sup> : 5°C/min | 1000°C<br>T.P <sup>2</sup> : 120 min | 1350°C<br>T.A: 10°C/min | 1350°C<br>T.P: 30 min  | Arrefecimento<br>ao ar | F <sub>1</sub> , F <sub>2</sub> |
|                                      |                                      | 1350°C<br>T.A: 10°C/min | 1350°C<br>T.P: 180 min |                        |                                 |
|                                      |                                      | 1350°C<br>T.A: 10°C/min | 1350°C<br>T.P: 30 min  |                        | F <sub>3</sub>                  |
|                                      |                                      | 1300°C<br>T.A: 10°C/min | 1300°C<br>T.P: 30 min  |                        |                                 |
|                                      |                                      | 1350°C<br>T.A: 10°C/min | 1350°C<br>T.P: 30 min  |                        | F <sub>4</sub> , F <sub>7</sub> |
|                                      |                                      | 1350°C<br>T.A: 10°C/min | 1350°C<br>T.P: 180 min |                        |                                 |
|                                      |                                      | 1350°C<br>T.A: 10°C/min | 1350°C<br>T.P: 30 min  |                        | F <sub>5</sub>                  |
|                                      |                                      | 1350°C<br>T.A: 10°C/min | 1350°C<br>T.P: 180 min |                        |                                 |
|                                      |                                      | 1390°C<br>T.A: 10°C/min | 1390°C<br>T.P: 180 min |                        |                                 |
|                                      |                                      | 1350°C<br>T.A: 10°C/min | 1350°C<br>T.P: 30 min  |                        |                                 |
|                                      |                                      | 1390°C<br>T.A: 10°C/min | 1390°C<br>T.P: 180 min |                        | F <sub>6</sub>                  |
|                                      |                                      | 1455°C<br>T.A: 10°C/min | 1455°C<br>T.P: 60 min  |                        |                                 |
|                                      |                                      | 1455°C<br>T.A: 10°C/min | 1455°C<br>T.P: 180 min |                        | F <sub>8</sub>                  |
|                                      |                                      | 1455°C<br>T.A: 10°C/min | 1455°C<br>T.P: 120 min |                        |                                 |
|                                      |                                      | 1455°C<br>T.A: 10°C/min | 1455°C<br>T.P: 120 min |                        | F <sub>9</sub> -F <sub>11</sub> |

T.A. - Taxa de aquecimento; T.P. - Tempo de permanência.

A seleção da temperatura máxima (1350°C - 1455°C) teve em consideração a posição das composições no diagrama ternário C-S-A (CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (ver figura 3.4).

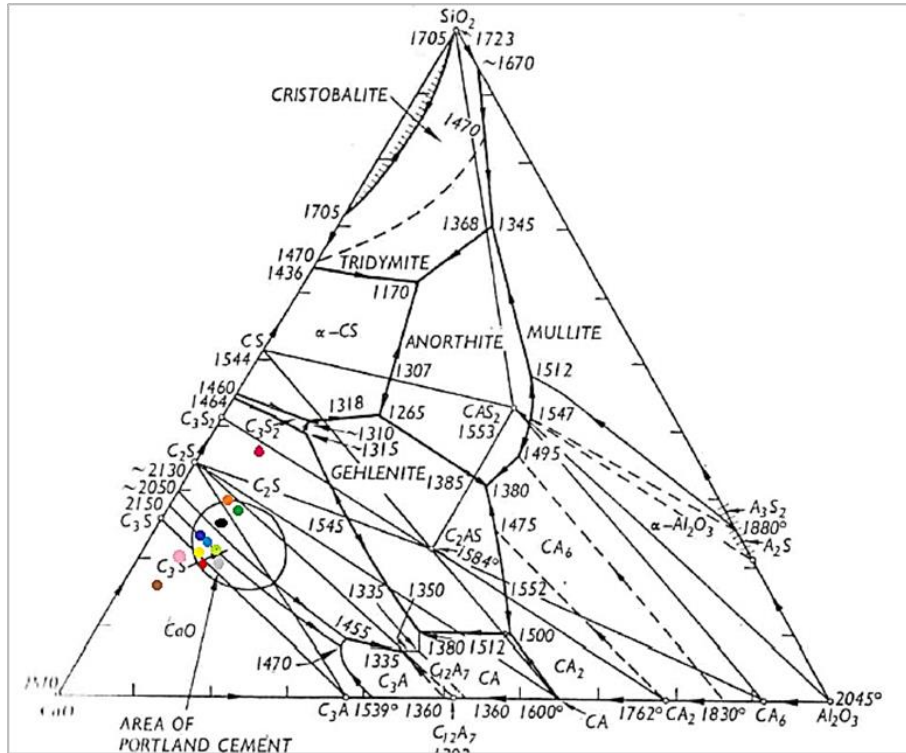


Figura 3.4: Diagrama ternário  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  e composições em cru.

Utilizaram-se 15 gramas de cada formulação em cru que foram depositadas em suportes de alumina (figura 3.5). As amostras foram sujeitas ao ciclo térmico num forno muflado “bottom load” (figura 3.6), no final do qual as amostras sofreram um arrefecimento brusco (retiradas diretamente do forno e expostas ao ar ambiente), sendo depois colocadas num excicador.



Figura 3.5: Provetes das formulações em cru.



**Figura 3.6: Forno muflado “botton load”.**

As amostras obtidas (figura 3.7) foram moídas com a ajuda dum moinho de discos vibratório (RETSCH RS 100), ver figura 3.8) até se atingir uma granulometria inferior a  $63\mu\text{m}$ .



**Figura 3.7: Amostra temperada após o ciclo de tratamento térmico.**



**Figura 3.8: Moinho de discos vibratório (RETSCH RS 100).**

Para verificar a existência das fases principais do clínquer e a ausência de óxido de cálcio livre (eficácia do tratamento térmico e adequabilidade da composição química das formulações em cru) fez-se a análise mineralógica (DRX), em condições semelhantes às anteriormente descritas.

A análise quantitativa das fases formadas foi realizada com auxílio do programa GSAS “*General Structures Analysis System*”, que se baseia na metodologia de refinamento de Rietveld [66], fazendo a análise completa do difratograma e quantificando as diferentes fases cristalinas presentes utilizando para tal todos os picos. Pelo contrário, o método tradicional decompõe e analisa separadamente cada componente da mistura.

Na prática, o método ajusta a linha de base do difratograma calculado ou teórico ao espectro experimental. Cada ponto de  $2\theta$  é considerado como uma observação e durante o refinamento, os parâmetros atômicos são refinados utilizando o ajuste pelo método dos mínimos quadrados não lineais até que o difratograma calculado ou teórico, baseado em modelos estruturais, se ajuste o melhor possível ao espectro experimental.

Uma limitação que esta metodologia de quantificação apresenta prende-se com a necessidade de ter conhecimento prévio das possíveis estruturas cristalinas presentes, assim como dos seus parâmetros cristalográficos (grupo espacial, posições atômicas, parâmetros de rede) [67]. Para melhor aferir o rigor das quantificações efetuadas pelo programa GSAS, alguns difratogramas de misturas potencialmente geradoras de clínquer Portland foram enviados ao Laboratório de Análises da Secil para quantificação.

Além da análise mineralógica foi determinado o teor em cloretos das formulações calcinadas de acordo com o procedimento descrito na seção 3.2.2.6. A quantidade admissível de cloretos no cimento é limitada pela norma NP 197-1 “*Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes*”, já que pode afetar a durabilidade da argamassa ou causar fenómenos de corrosão no aço (em betão armado), tal como foi descrito na seção 2.2.1 e como demonstram alguns estudos recentes [68-71].

### 3.4 OBTENÇÃO DE ARGAMASSA

Após o tratamento térmico das formulações propostas, foram testadas as propriedades do clínquer belítico obtido (formulação F<sub>4</sub>) como ligante inorgânico [62] em argamassas.

A composição e as quantidades de cada constituinte no cimento (classificação CEM II/A-L) e na argamassa testada estão descritos nas tabelas 3.4 e 3.5.

**Tabela 3.4: Composição do cimento utilizado como ligante inorgânico na argamassa.**

| CONSTITUINTE  | % EM PESO | MASSA (g) |
|---------------|-----------|-----------|
| Clínquer      | 80        | 420       |
| Gesso         | 4         | 67,2      |
| Lama Calcária | 16        | 16,8      |

O gesso fornecido pela empresa Secil e a lama calcária foram secos. O gesso foi moído num moinho de discos vibratório RETSCH RS100 e peneirado antes de ser incorporado no cimento.

**Tabela 3.5: Composição da argamassa preparada com relação mássica de 1/5 (cimento/areia).**

| CONSTITUINTE                 | % EM PESO | MASSA (g) |
|------------------------------|-----------|-----------|
| Ecocimento CEM II/A-L        | 12,6      | 240       |
| Areia calibrada <sup>2</sup> | 63,2      | 1200      |
| Filler <sup>3</sup>          | 12,6      | 240       |
| Água <sup>1</sup>            | 11,6      | 218,4     |

<sup>1</sup> A quantidade de água adicionada foi determinada através do *ensaio de consistência da argamassa em estado fresco segundo a normativa EN 1015-3* (mesa de espalhamento).

<sup>2</sup> A areia normalizada foi seca e peneirada (peneiro de abertura de malha de 2 mm) e conservada em sacos de plástico até à sua posterior utilização.

<sup>3</sup> O filler adicionado, caracterizado em termos de distribuição granulométrica (equipamento Coulter) e análises térmicas gravimétrica (ATG) e diferencial (ATD), foi adicionado para aumentar a compacidade da mistura no amassado com a água (ver anexo C).

Dada a dificuldade em preparar em laboratório grandes quantidades de clínquer para elaborar os cimentos e usar na preparação de provetes com dimensões normalizadas (forma prismática de 40x40x160 mm), optou-se por testar uma relação cimento/areia de 1/5 em peso. Na preparação dos provetes cilíndricos, dada a sua menor dimensão (ver figura 3.9), utilizou-se uma razão cimento/areia de 1/3 em peso.



**Figura 3.9: Provede da argamassa 1/3 (13x13x29 mm).**

O procedimento experimental utilizado na preparação destes provetes foi o mesmo das amostras de tamanho normalizado. A sua caracterização foi também semelhante; apenas não se realizaram os ensaios de espalhamento, dada a reduzida quantidade de material disponível. As quantidades de cada componente estão patentes na tabela 3.6.

**Tabela 3.6: Composição da argamassa preparada com relação 1/3 (cimento/areia).**

| CONSTITUINTE          | % EM PESO | MASSA (g) |
|-----------------------|-----------|-----------|
| Ecocimento CEM II/A-L | 12,6      | 20        |
| Areia calibrada       | 50,9      | 60        |
| Filler                | 18,1      | 20        |
| Água                  | 12,6      | 14,4      |

Na fabricação dos corpos prova de argamassa misturaram-se todos os componentes sólidos (cimento, areia calibrada e filler) e, seguidamente, foi adicionada uma quantidade de água que garantisse uma boa homogeneidade e consistência no estado fresco. O material foi depois colocado nos moldes (figura 3.10), que sofreram agitação mecânica para eliminar as bolhas de ar.

O material permaneceu durante 24 horas nos moldes e foi, uma vez adquirida a consistência necessária, retirado (figura 3.11) e colocado numa câmara climática com as condições adequadas de cura (95% de humidade relativa e temperatura de 20°C).



**Figura 3.10:** Argamassa 1/5 distribuída nos moldes.



**Figura 3.11:** Provete da argamassa 1/5 após 24 horas de permanência no molde.

As amostras foram depois caracterizadas em termos de densidade, absorção da água e resistência à compressão, ao fim de 7, 28 e 90 dias de cura. Efetuaram-se também testes de lixiviação. Estas etapas estão descritas no fluxograma da figura 3.123.

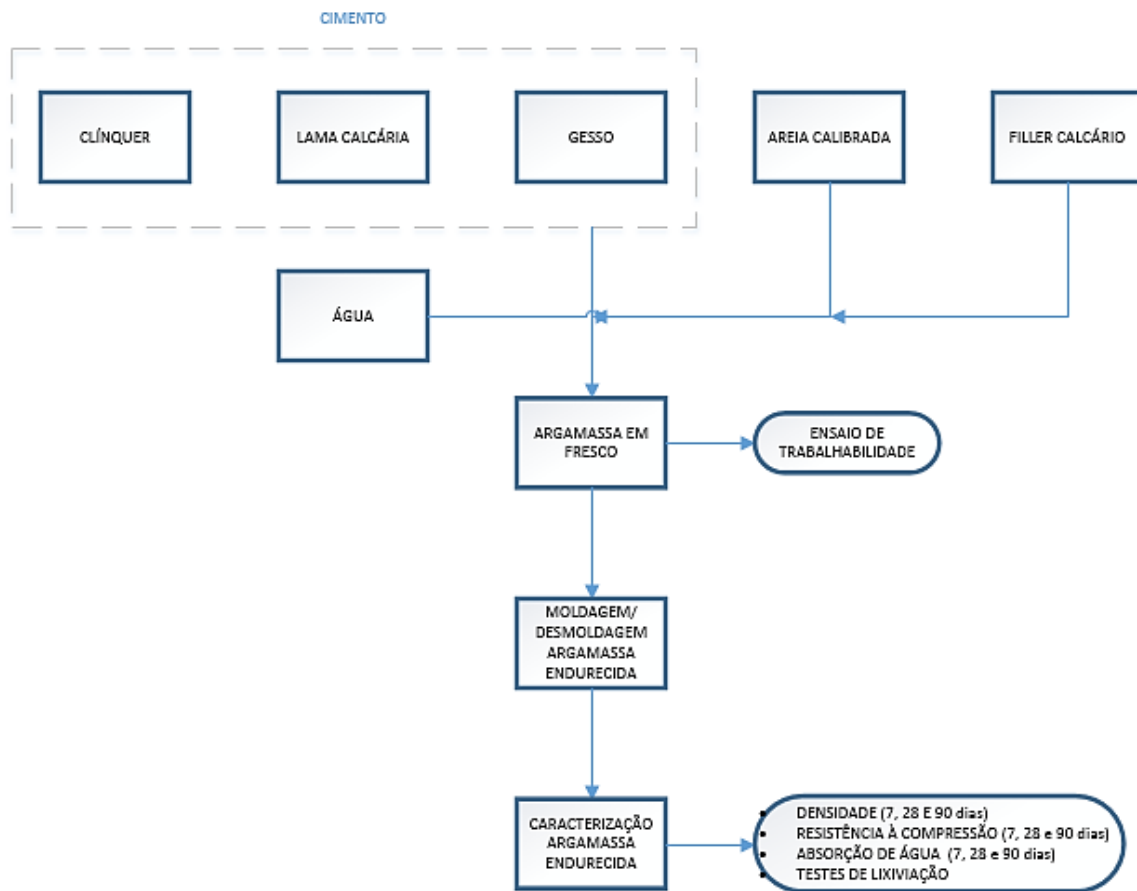


Figura 3.12: Fluxograma das etapas de processamento e caracterização das argamassas.

### 3.4.1 Caracterização das argamassas

A caracterização das argamassas, detalhada a seguir, foi realizada no estado fresco e após endurecimento.

#### 3.4.1.1 Ensaio de consistência por espalhamento

O objetivo deste ensaio é aferir a quantidade de água de amassadura necessária para garantir a consistência adequada, definida pela normativa EN 1015-3.

Em primeiro lugar amassa-se manualmente a mistura (em dois períodos de 15 segundos cada) e depois mecanicamente (tempos de 30 e 60 segundos) utilizando um misturador (figura 3.13). Estes meios são aplicados alternadamente.

Em seguida humedecem-se os equipamentos (figura 3.14), que consistem num molde tronco-cônico e numa mesa de espalhamento, e colocou-se o molde cônico no centro da mesa de espalhamento. O molde é preenchido até metade do volume com argamassa e,



com o auxílio de um varão, compacta-se a argamassa com 15 pancadas no interior do molde de forma a preencher todo o espaço. O molde é depois acabado de encher aplicando-se novamente 15 pancadas para compactação. O excesso de material é removido e o molde retirado de forma cuidadosa (na direção vertical). A amostra obtida é submetida à ação de 25 pancadas em 15 segundos, aplicadas com uma frequência constante, para que ocorra espalhamento.



**Figura 3.13: Misturador mecânico.**



**Figura 3.14: Equipamento utilizado no ensaio de espalhamento.**

Este processo foi feito em duplicado para cada uma das formulações indicadas na tabela 3.4. O índice de consistência determina-se pela média dos diâmetros de argamassa espalhada ( $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  e  $D_4$ ), assinalados no prato da mesa de espalhamento.

#### **3.4.1.2 Resistência à compressão**

A tensão de rotura à compressão foi medida nos provetes de argamassa 1/3 curados durante 28 dias, e nos provetes de argamassa 1/5 ao fim de 7, 28 e 90 dias de cura. Seguiu-se a

norma EN 1015-11 “*Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*” e usou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos (Shimadzu, modelo AG-IC 100 kN). O provete foi colocado no suporte inferior da máquina, pondo em contato uma das faces laterais de moldagem com a base e tendo o cuidado de centrar o provete. Em seguida o prato superior da máquina foi descido até estabelecer contato com a face superior do provete. Aplicou-se uma força de 100 kN a uma velocidade constante de 300 N/s até à rotura do provete, registando-se a força necessária para o fraturar.

A resistência à compressão é calculada pela equação seguinte:

$$f_c = \text{resistência à compressão} = \frac{F}{A_c} = \frac{\text{Carga máxima de rotura [N]}}{\text{Área da secção transversal [mm}^2\text{]}}$$

#### 3.4.1.3 Densidade

A determinação da densidade foi efetuada com base na norma europeia EN 1015-10 “*Determination of dry bulk density of hardened mortar*”, tendo sido determinada para os provetes de argamassas 1/5 após 7, 28 e 90 dias de cura, e para os provetes de argamassa 1/3 após 28 dias de cura.

Para a determinação da densidade os provetes foram secos, numa estufa com ventilação forçada, à temperatura de  $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  durante 24 horas, sendo depois colocados num excicador e pesados após arrefecimento obtendo-se a massa seca ( $m_{\text{seca}}$ ). Seguidamente, foram colocados num contentor com água à temperatura ambiente e deixados submersos durante 72 horas; em seguida foram retirados da água, o seu excesso eliminado e o seu peso registado obtendo-se o valor da massa saturada ( $m_{\text{sat}}$ ).

O volume das amostras foi determinado pesando os provetes imersos em água com auxílio de um dispositivo de suporte que se encontra submerso e suspenso na balança (figura 3.15), no qual são introduzidos os provetes um a um e determinada a sua massa imersa ( $m_i$ ).

O valor da densidade ( $\rho$ ) é calculado a partir da equação seguinte:

$$\rho = \frac{m_{\text{seca}}}{m_{\text{sat}} - m_i} \times \rho_{\text{água}} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

sendo a densidade da água ( $\rho_{\text{água}}$ ) de  $1000 \text{ kg/m}^3$ .



**Figura 3.15: Equipamento para medida da massa saturada (Arquimedes).**

#### **3.4.1.4 Testes de lixiviação**

O objetivo dos ensaios de lixiviação foi determinar o teor de sais presentes nas argamassas através de métodos potenciométricos. Sais como os cloretos, em concentrações superiores a certos limites, podem causar efeitos nefastos na produção e nas propriedades das argamassas. No estado fresco alteram o tempo de pressa, diminuindo o intervalo de trabalhabilidade. Após endurecimento podem gerar eflorescências e afetar a imunidade dos reforços de aço [72].

Para a obtenção dos eluatos pesaram-se cerca de 20 g de cada provete de argamassa 1/5 e 1/3 (em duplicado para cada formulação) com 28 dias de cura; o qual foi moído e peneirado num peneiro de 63  $\mu\text{m}$ . Os pós de argamassa assim obtidos permaneceram, durante 24 horas, sob agitação mecânica lenta em água desionizada (razão sólido:líquido de cerca de 1:10) à temperatura ambiente. Em seguida a mistura foi filtrada (por gravidade) e o eluato obtido ajustado a um volume final de 50 mL (ver tabela 3.6).

**Tabela 3.7: Massa pesada de cada argamassa (g) e volume final de água desionizada [17].**

| ARGAMASSA | MASSA (g) | VOLUME FINAL [17] |
|-----------|-----------|-------------------|
| 1/3 (1)   | 19,80     | 200               |
| 1/3 (2)   | 20,05     | 200               |
| 1/5 (1)   | 19,78     | 200               |
| 1/5 (2)   | 19,85     | 200               |

A concentração de sais no eluato foi medida por potenciometria utilizando um eléctrodo seletivo de cloretos, de acordo com o procedimento descrito no “Standard Methods 4500D”.

Um electródo seletivo de cloretos consiste essencialmente numa membrana sensível ao ião cloreto.

O electródo é cheio com um eletrólito o qual, quando colocado em contacto com as soluções de concentração diferente, gera uma diferença de potencial que é utilizada para quantificar a concentração do ião cloreto [73], A concentração de cloretos é expressa em (mg /L) e obtem-se pela extrapolação da medida potenciométrica obtida (mV) na reta de calibração (ver figura 3.16) do equipamento que responde à seguinte expressão:

$$y=mx+b$$

y = f.e.m. medida pelo electródo (mV)

m = declive da reta de calibração

x =  $\ln [\text{Cl}^-]$  (mg/L)

b = ordenada na origem da reta de calibração

A reta de calibração é construída para concentrações de  $\text{Cl}^-$  entre 5 mg/L e 1000 mg/L.

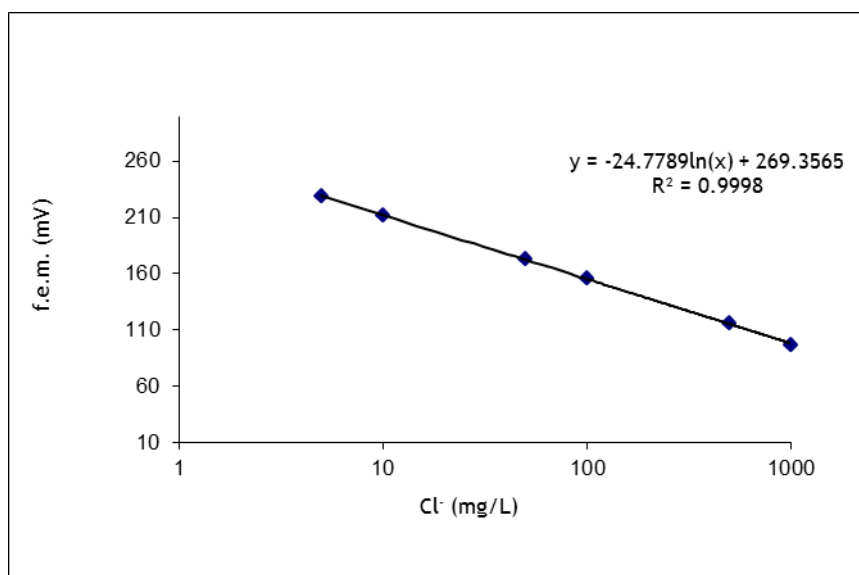


Figura 3.16: Relação entre f.e.m (mV) e a concentração de cloretos na solução (mg/L).

# *CAPÍTULO IV*

---



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

#### 4.1.1 Composição química

Os resíduos utilizados neste trabalho, como matérias-primas secundárias, pertencem a um só lote. Por isso os resultados obtidos em termos de características químicas e físicas não podem considerar-se como representativos de qualquer outro lote de resíduos gerados nas instalações fabris do grupo Portucel/Soporcel.

Esta possível variabilidade nas propriedades químicas/físicas não afeta a aplicação apresentada nesta tese, já que a dispersão dos resultados implica unicamente possíveis flutuações nas quantidades dos componentes maioritários, que são facilmente corrigidas na mistura final dos resíduos a processar. Exige-se naturalmente controlo permanente destas propriedades, tal como acontece com os recursos primários.

As análises químicas realizadas aos resíduos utilizados neste trabalho (LC, LB e CVTB) estão indicadas na figura 4.1. Na tabela 4.1 encontra-se a sua composição em óxidos.

**Tabela 4.1: Conteúdo em óxidos (% em peso) e perda ao rubro (PR).**

| Percentagem em resíduo seco (%) | LC <sup>1</sup> | LB <sup>2</sup> | CVTB <sup>3</sup> |
|---------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| PR                              | 42,2            | 83,8            | 3,90              |
| Na <sub>2</sub> O               | 1,10            | 0,58            | 1,51              |
| MgO                             | 0,61            | 0,79            | 3,26              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,06            | 0,97            | 9,54              |
| SiO <sub>2</sub>                | 0,18            | 1,89            | 43,3              |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0,52            | 2,31            | 1,44              |
| SO <sub>3</sub>                 | 0,20            | 4,90            | 3,64              |
| K <sub>2</sub> O                | 0,03            | 0,32            | 4,30              |
| CaO                             | 55,0            | 4,53            | 23,6              |
| TiO <sub>2</sub>                | 0,00            | 0,03            | 0,67              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,03            | 0,34            | 3,79              |

<sup>1</sup> Lamas Calcárias; <sup>2</sup> Lamas Biológicas; <sup>3</sup> Cinzas Volantes da queima de biomassa.

A composição química dos resíduos reflete a sua origem e o tratamento que ocorreu no processo produtivo.

As lamas calcárias são geradas no circuito de recuperação de químicos, mais especificamente no apagador da cal e caustificadores. Nesta etapa ocorre a reação de caustificação entre a cal hidratada ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) gerada no apagador de cal e o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) existente na lixívia verde, resultando a formação de lamas calcárias, cujo principal componente é o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) [44] .

Esta hipótese é confirmada pelo resultado obtido por espectroscopia de Fluorescência de RX (ver Tabela 4.1), onde o óxido maioritário é o óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ , 55,0%), sendo coerente com o valor da Perda ao Rubro (PR). Este valor (42,2% em peso) corresponde maioritariamente ao dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) produzido na decomposição do carbonato de cálcio, como pode ser estimado teoricamente pelo cálculo estequiométrico:

$$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$$

*Segundo a relação estequiométrica entre o óxido de cálcio e o dióxido de carbono:*

$$55,04 \text{ g de CaO} \times \frac{1 \text{ mol de CaO}}{56 \text{ g de CaO}} \times \frac{1 \text{ mol de CO}_2}{1 \text{ mol de CaO}} \times \frac{44 \text{ g de CO}_2}{1 \text{ mol de CO}_2}$$

**massa de  $\text{CO}_2$ (teórica) = 43,2 g      massa de  $\text{CO}_2$ (exp) = 42,2 (g)**

As lamas biológicas são geradas pelo tratamento secundário ou biológico das águas residuais, onde parte da matéria orgânica ( ~ 85%) que o efluente a ser tratado transporta é decomposta por bactérias. O excesso de micro-organismos do efluente resultante é diminuído pela passagem num tanque de arejamento e sedimentação. Esta “*biomassa microbiana*” constitui a lama biológica [74, 75].

A elevada percentagem de compostos voláteis refletida no valor da PR (83,8%) confirma que os constituintes sólidos da lama biológica são maioritariamente de natureza orgânica.

As CVTB são produzidas na combustão da biomassa florestal e são obtidas nas instalações de gaseificação a temperaturas que oscilam entre 800 e 1600°C. Comumente as cinzas de biomassa (CB) possuem teores em óxidos que seguem a seguinte ordem decrescente [76]:



$\text{SiO}_2 > \text{CaO} > \text{K}_2\text{O} > \text{P}_2\text{O}_5 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SO}_3 > \text{Na}_2\text{O} > \text{TiO}_2$ . Este facto confirma-se experimentalmente, sendo os óxidos de silício (43,3% em peso de resíduo seco) e de cálcio (23,6% em peso de resíduo seco) os componentes principais.

Atendendo à composição química e considerando a normativa ASTM C618-08a, podem-se classificar as CVTB como cinzas volantes de classe C, já que a soma dos óxidos  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$  e o conteúdo em óxido de cálcio é elevado [77, 78]. No entanto, este trabalho explora a formação de clínquer, ao invés de utilizar o resíduo como aditivo de cimento ou betão, pelo que esta classificação tem, neste contexto, uma importância reduzida.

A tabela 4.2 mostra os teores em metais pesados estimados por espectroscopia de Fluorescência de RX. Os resultados confirmam que os resíduos são inertes para efeitos de deposição em aterro uma vez que cumprem os limites estabelecidos pela legislação ambiental, transposta no Decreto-lei nº 152/2002 de 23 de maio (ver tabela 4.3).

**Tabela 4.2: Conteúdo em metais pesados dos resíduos (mg/kg resíduo seco).**

| <b>METAIS PESADOS<br/>(mg/kg resíduo seco)</b> | <b>LC</b>         | <b>LB</b>         | <b>CVTB</b>       |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| <b>Cr</b>                                      | 7,1               | 51,5              | 83,5              |
| <b>Ni</b>                                      | 14,4              | 45,3              | 23,8              |
| <b>Cu</b>                                      | 3,5               | 10,6              | 40,1              |
| <b>Zn</b>                                      | < LQ <sup>1</sup> | 76,7              | 201,2             |
| <b>Cd</b>                                      | < LQ <sup>1</sup> | < LQ <sup>1</sup> | < LQ <sup>1</sup> |
| <b>Pb</b>                                      | 2,4               | 23,3              | 83,3              |
| <b>Hg</b>                                      | < LQ <sup>1</sup> | 0,26              | 0,43              |

<sup>1</sup> Limite de quantificação do equipamento.

As lamas calcárias (LC), antes de serem introduzidas no forno da cal, são lavadas e adensadas num tambor rotativo no circuito de recuperação de químicos. Este equipamento permite aumentar o teor em sólidos para valores superiores a 75% o que está de acordo com o valor obtido neste trabalho que foi 83,06% de sólidos.

As lamas biológicas (LB) apresentam reduzido teor em sólidos (17,17%), uma vez que a maior parte dos sólidos em suspensão no efluente (areias, fibras, carbonatos e resíduos de madeira) é retirada no tratamento primário [72].

Tabela 4.3: Valores limite de metais pesados (em mg/kg e % em peso) para deposição dos resíduos em aterro.

| Elemento  | Concentração (mg/kg resíduo seco/% em peso) |               |
|-----------|---|---------------|
|           | Inertes                                     | Não Perigosos |
| <b>Cd</b> | 50  | 1000          |
| <b>Ni</b> | 2000  | 5,0%          |
| <b>Cu</b> | 6000  | 6,0%          |
| <b>Zn</b> | 8000  | 7,5%          |
| <b>Pb</b> | 2000  | 5,0%          |
| <b>Hg</b> | 25  | 250           |
| <b>Cr</b> | 3000  | 5,0%          |

A tabela 4.4 mostra os teores de humidade e de sólidos dos resíduos utilizados.

Tabela 4.4: Teores de humidade e de sólidos (% em peso) dos resíduos.

| RESÍDUO     | TEOR DE HUMIDADE<br>(% em peso bruto) | TEOR EM SÓLIDOS<br>(% em peso bruto) |
|-------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>LC</b>   | 16,94                                 | 83,06                                |
| <b>LB</b>   | 82,83                                 | 17,17                                |
| <b>CVTB</b> | 2,21                                  | 97,79                                |

As CVTB são os resíduos que apresentam maior percentagem de sólidos (97,98%) já que são um subproduto da combustão da biomassa. O seu conteúdo em voláteis (2,21%) pode resultar da absorção de humidade do ar, uma vez que na fábrica estão dispostas ao ar livre. Este reduzido valor também indicia boas condições na combustão da biomassa, uma vez que o teor previsível de compostos orgânicos não queimados é reduzido.

A tabela 4.6 mostra o *conteúdo em cloretos* (% em peso) dos resíduos em estudo estimados por potenciometria. A amostra de LC possui um valor inferior ao limite de quantificação do equipamento (5 mg/L, ver tabela 4.5). A existência de cloretos na amostra de LB pode ser devida à procedência do efluente que chega à ETAR. Este resulta das distintas operações de lavagem no processo produtivo, entre as quais a etapa de lavagem/branqueamento da pasta. Nesta última etapa, como foi descrito no capítulo II, utiliza-se dióxido de cloro, pelo que a subsequente lavagem do produto pode arrastar cloro em solução. As CVTB contem 1,23% de cloretos cuja presença é atribuída à interação

entre o cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ), gerado na combustão da queima de biomassa, com outros elementos como o Ca, Cd, K, Na entre outros [76].

Tabela 4.5: Padrões de calibração de cloretos (mg/L) vs f.e.m (mV), medida por potenciometria.

| SOLUÇÃO PADRÃO | CONCENTRAÇÃO (mg/L) | f.e.m (mV) |
|----------------|---------------------|------------|
| P <sub>1</sub> | 5                   | 229        |
| P <sub>2</sub> | 10                  | 212        |
| P <sub>3</sub> | 50                  | 173        |
| P <sub>4</sub> | 100                 | 156        |
| P <sub>5</sub> | 500                 | 116        |
| P <sub>6</sub> | 1000                | 97         |

Tabela 4.6: Concentrações de  $\text{Cl}^-$  (mg/L) nos resíduos estimadas por potenciometria.

| Resíduo | Massa (g) | Volume Inicial [17] | Volume Amostra [17] | Concentração de $\text{Cl}^-$ (mg/L) | f.e.m (mV) | Teor em cloretos (% em peso de resíduo seco) |
|---------|-----------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|------------|--|
| LC      | 10,00     | 500                 | 50                  | < LQ <sup>1</sup>                    | 257        | < LQ <sup>1</sup>                            |
| LB      | 7,00      | 500                 | 50                  | 14,0                                 | 204        | 0,14   |
| CVTB    | 10,00     | 500                 | 50                  | 245,4                                | 133        | 1,23   |

<sup>1</sup> Este valor é inferior ao limite de quantificação do equipamento de medição.

4.1.2 Composição mineralógica

As figuras 4.2 e 4.3 mostram espectros de RX das amostras secas de CVTB e LC, respetivamente.

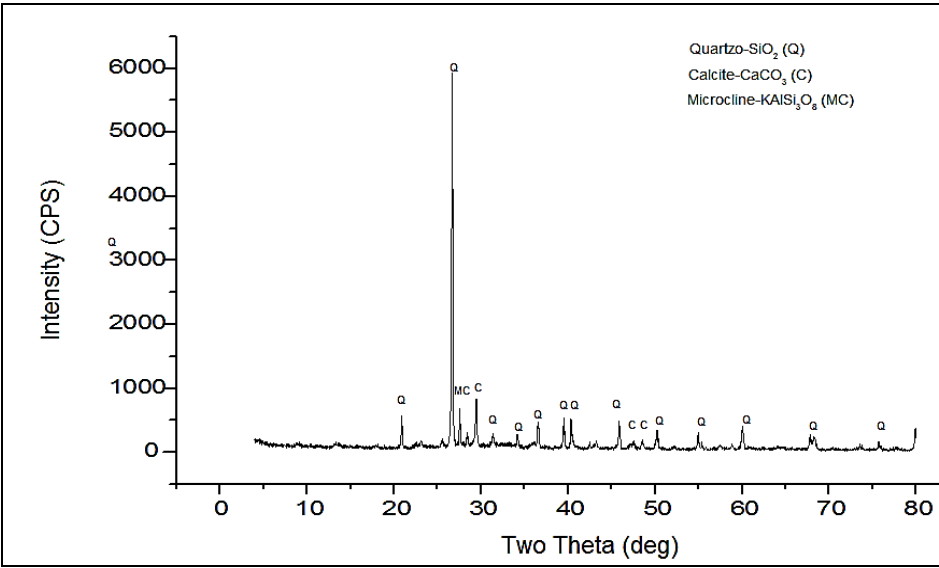
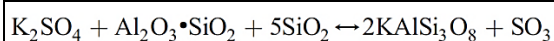


Figura 4.2: espectro de DRX das CVTB secas.

A composição mineralógica e química das CVTB depende fundamentalmente da fonte de biomassa florestal utilizada (espécie arbórea ou herbácea), das características dos solos em que a espécie cresceu e da tecnologia de combustão utilizada [79]. As fases cristalinas detetadas nas CVTB foram o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), a calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) e a microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). A presença de quartzo resulta do arrastamento de partículas de areia do leito borbulhante da caldeira de combustão [80], pois o grupo Portucel/Soporcel utiliza a tecnologia de leito fluidizado. Pode também ser introduzido como impureza inorgânica da biomassa, existente nos solos de onde a madeira foi extraída. Este mesmo facto justifica a presença de feldespato ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) [81], ainda que esta fase possa também formar-se no processo de combustão da biomassa de acordo com a reação [81]:



O difratograma de RX da lama calcária seca (figura 4.3) é coerente com a composição química, sendo a calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) a fase cristalina predominante.

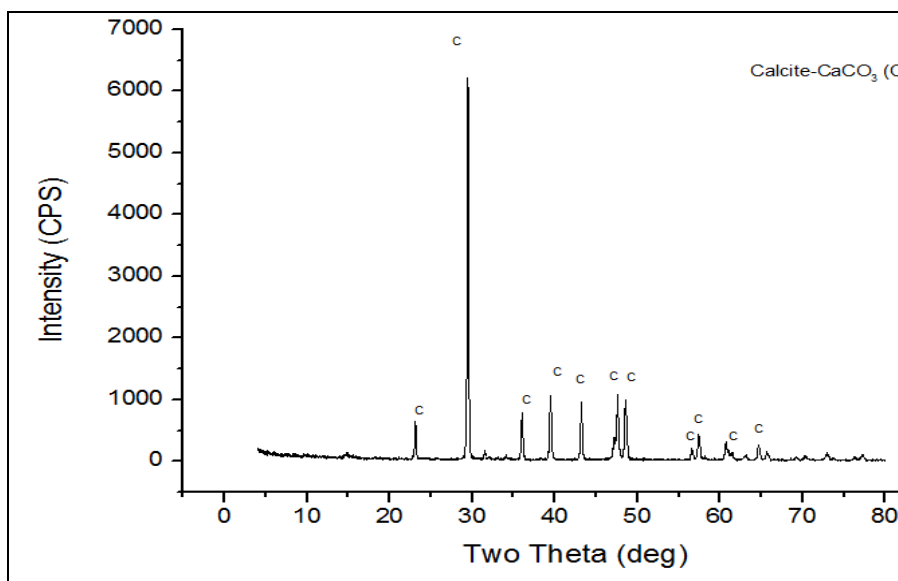


Figura 4.3: espectro de DRX da lama calcária seca (LC).

#### 4.1.3 Distribuição granulométrica

A figura 4.4 mostra a percentagem mássica de CVTB retida nos peneiros de malha entre 1 e 0,063 mm. Apenas cerca de 1% das partículas tem tamanho superior a 0,5 mm, em sintonia com observações anteriores [82]. A distribuição cumulativa (figura 4.5), obtida a partir da curva anterior, permite estimar um diâmetro médio de partícula de 0,205 mm.

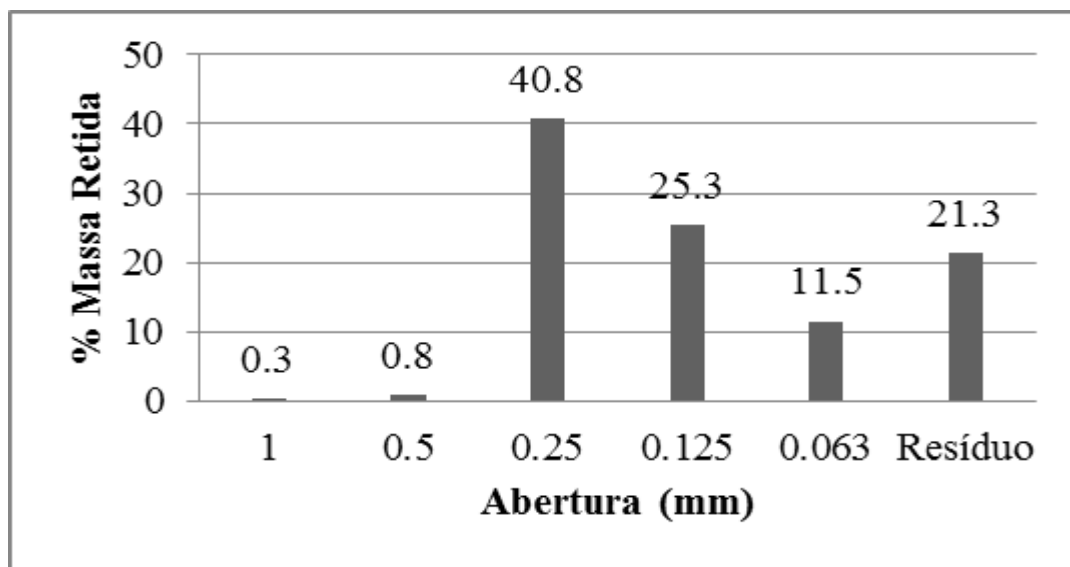


Figura 4.4: Distribuição granulométrica da amostra de CVTB seca.

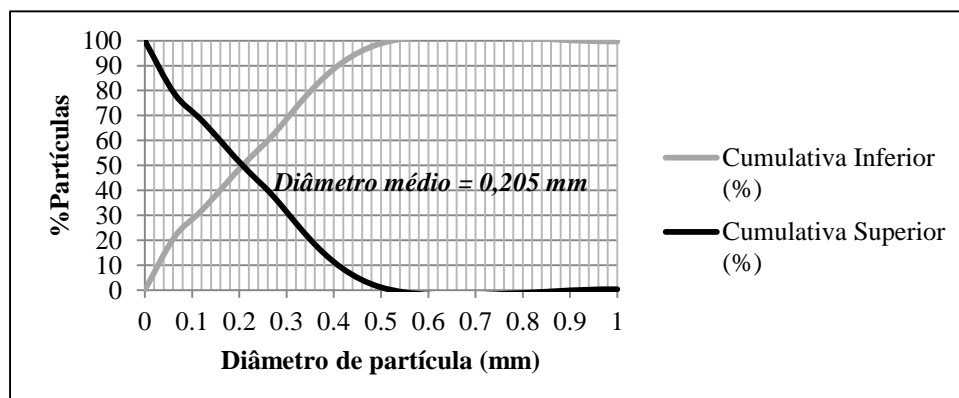


Figura 4.5: Curvas cumulativas, superior e inferior (% em peso), da distribuição granulométrica da CVTB seca.

As figuras 4.6 e 4.7 mostram as curvas da distribuição granulométrica, diferencial e cumulativas, respetivamente, da amostra de LC seca. A maioria das partículas possui diâmetro em torno de 15  $\mu\text{m}$  e o tamanho máximo é de 40  $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio, estimado a partir das curvas cumulativas, é de 11,8  $\mu\text{m}$  confirmando a finura do material.

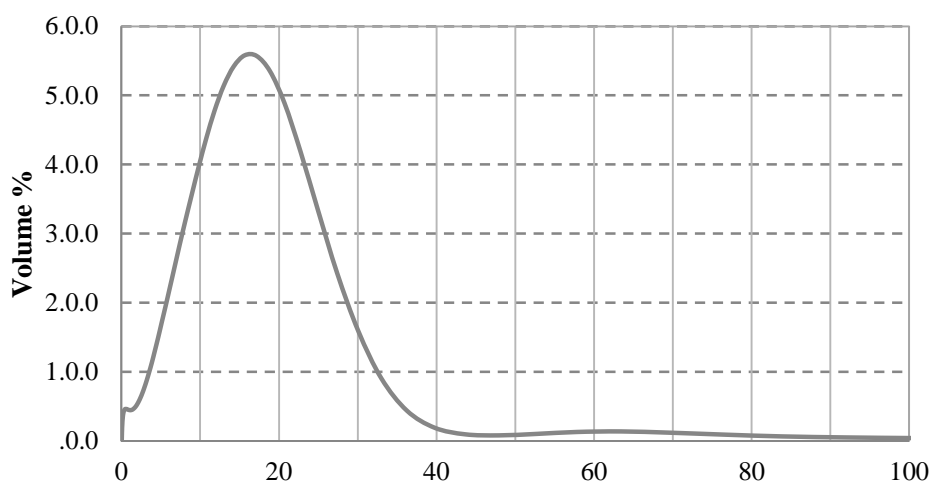


Figura 4.6: Curva da distribuição granulométrica da lama calcária seca.

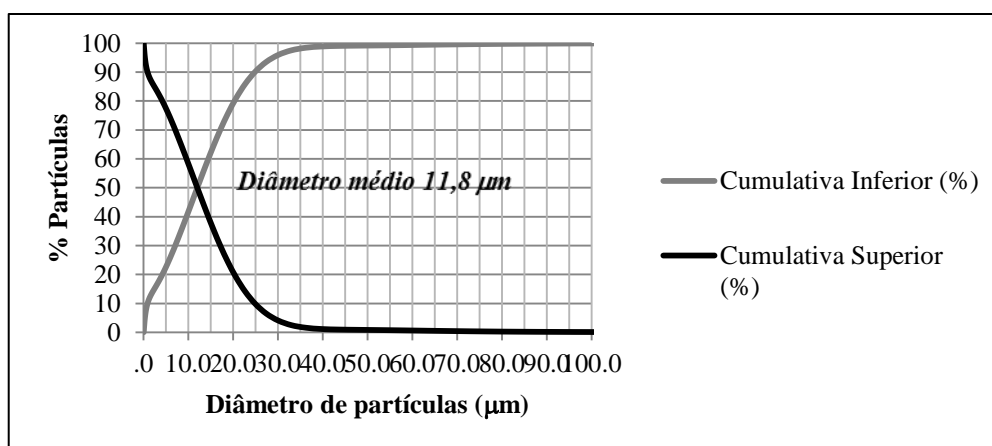
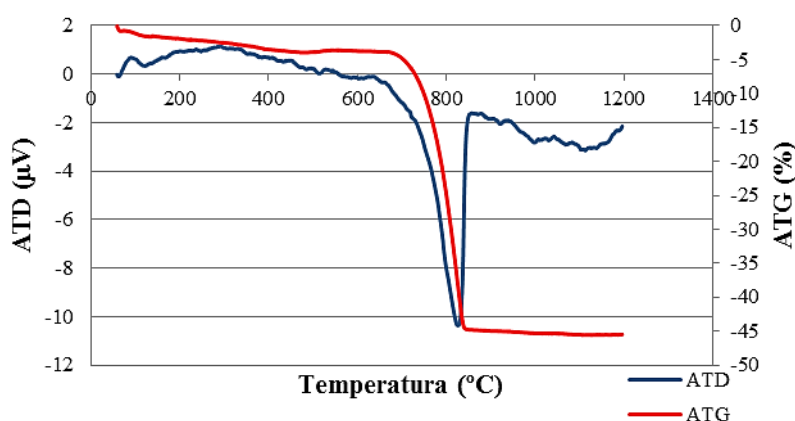


Figura 4.7: Curvas cumulativas, superior e inferior (% em peso), da distribuição granulométrica da LC.

#### 4.1.4 Análises térmicas

O comportamento térmico dos resíduos foi estudado mediante a realização de análises térmicas diferencial (ATD) e gravimétrica (ATG) (ver figuras 4.8 a 4.10).

A curva de ATD da amostra de LC (ver figura 4.8) mostra uma banda endotérmica centrada nos 832°C, característica da decomposição da calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Esta transformação origina uma perda de peso significativa, estimada em cerca de 41%, com a libertação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Este valor é coerente com a estimativa inferida da análise química (PR = 42%).



**Figura 4.8:** Curvas das análises térmicas (ATD/ATG) da lama calcária seca.

O comportamento térmico da lama biológica (ver figura 4.9) mostra um pico exotérmico intenso centrado nos 460°C, correspondente à queima de matéria orgânica. Também neste caso, a perda total de peso estimada pela curva de ATG (cerca de 82%) é próxima da perda ao rubro indicada na análise de Fluorescência de RX (PR = 84%). Também nesta amostra parece existir carbonato cuja decomposição origina a perda de peso acima de 800°C e uma evolução de caráter endotérmico.

O comportamento térmico da amostra de CVTB seca (ver figura 4.10) revela uma reatividade reduzida, sendo a perda total de peso inferior a 6%. Nas primeiras fases do aquecimento as perdas observadas correspondem à libertação de água e à decomposição de matéria orgânica residual (pouco expressiva como referido anteriormente mas geradora de uma reação ligeiramente exotérmica). A perda de massa mais acentuada (~1,60%) situa-se entre 690°C e 740°C e corresponde à banda endotérmica centrada nos 740°C estando associada à decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . O caráter inerte da amostra de CVTB permitiu revelar um pico endotérmico, pouco intenso e centrado nos 570°C, associado à transformação polimórfica do quartzo ( $\alpha$ - $\beta$ ), presente como impureza no material.

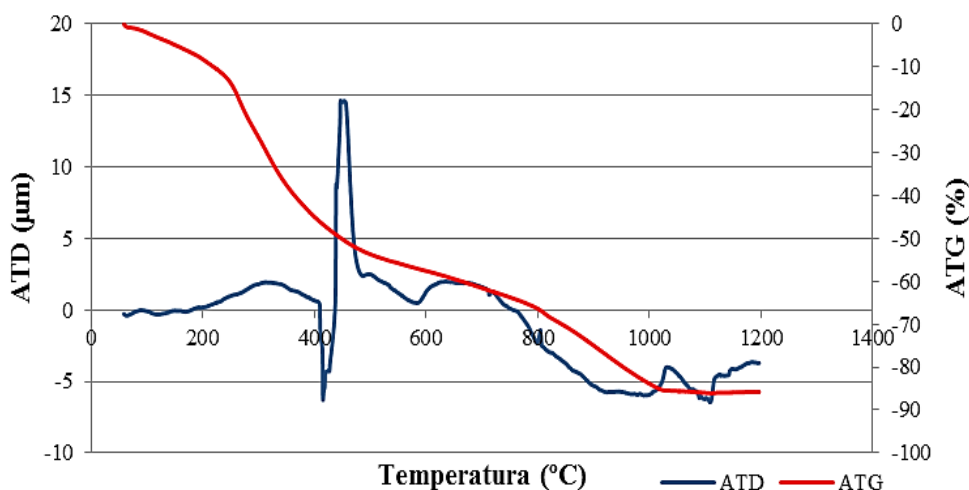


Figura 4.9: Curvas das análises térmicas (ATD/ATG) da lama biológica seca.

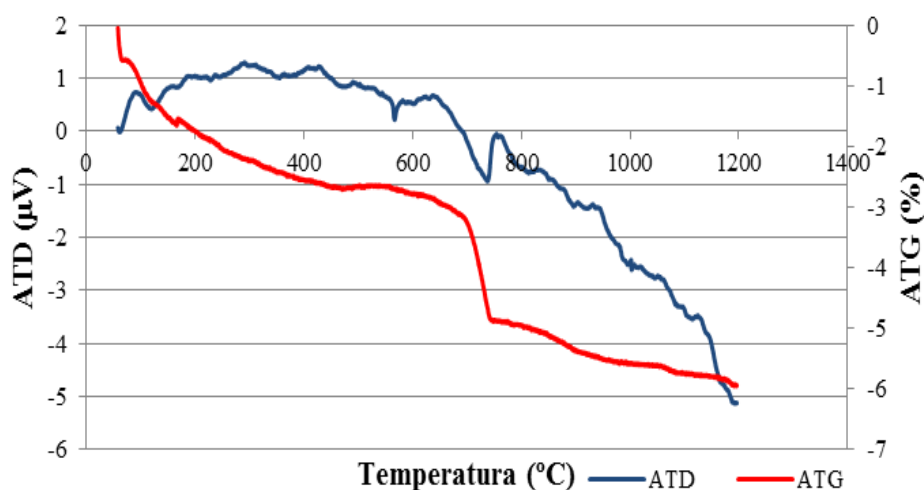


Figura 4.10: Curvas das análises térmicas (ATD/ATG) da CVTB.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES EM CRU

As formulações em cru (mistura dos resíduos em estudo), preparadas segundo as premissas descritas no capítulo III - secção 3.3.1, foram caracterizadas em termos do teor de humidade (ver tabela 4.7). Este parâmetro, normalmente considerado de pouca importância, é muito relevante neste estudo de valorização de resíduos, uma vez que os mesmos terão de ser transportados da unidade geradora até à cimenteira, pelo que é



desejável minimizar o teor de água da mistura. Além disso, a água presente é eliminada durante a clinquerização com incremento dos gastos energéticos do processo. Cada 1% de água a eliminar equivale a um acréscimo do consumo de combustível de 33 kcal/kg de material [50].

**Tabela 4.7: Teores de humidade e de sólidos (% peso bruto) das formulações testadas.**

| FORMULAÇÃO      | LB<br>(%p/p) | LC<br>(%p/p) | CVTB<br>(%p/p) | TEOR DE<br>HUMIDADE<br>(% peso bruto) | TEOR DE<br>SÓLIDOS<br>(% peso bruto) |
|-----------------|--------------|--------------|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| F <sub>1</sub>  | 1,75         | 65,48        | 32,78          | 11,10                                 | 88,90                                |
| F <sub>2</sub>  | 15,12        | 47,81        | 37,07          | 30,40                                 | 69,60                                |
| F <sub>3</sub>  | 55,14        | 22,79        | 22,07          | 54,02                                 | 45,98                                |
| F <sub>4</sub>  | 30,61        | 49,04        | 20,35          | 43,75                                 | 56,25                                |
| F <sub>5</sub>  | 24,96        | 59,69        | 15,35          | 38,56                                 | 61,44                                |
| F <sub>6</sub>  | 9,51         | 67,38        | 23,11          | 21,10                                 | 78,90                                |
| F <sub>7</sub>  | 57,28        | 29,31        | 13,41          | 69,03                                 | 30,97                                |
| F <sub>8</sub>  | 41,00        | 46,00        | 13,00          | 50,85                                 | 49,15                                |
| F <sub>9</sub>  | 43,63        | 40,96        | 15,41          | 51,90                                 | 48,10                                |
| F <sub>10</sub> | 42,00        | 45,00        | 13,00          | 52,05                                 | 47,95                                |
| F <sub>11</sub> | 47,00        | 47,00        | 6,00           | 60,03                                 | 39,97                                |

Como era expectável, dado o seu reduzido teor em sólidos (ver tabela 4.4), o aumento da quantidade de LB na mistura promove um incremento do teor de humidade da mesma. A formulação F<sub>1</sub> (sublinhada a verde) é a que contém a menor quantidade de LB (1,75% em peso) e, como tal, é a que apresenta menor teor de água (11,10% em peso). Em termos energéticos, esta formulação é a mais adequada para processar na cimenteira.

Geralmente o teor de humidade das matérias primas tradicionalmente usadas na indústria cimenteira oscila entre 8% e 20%, ainda que se incorporem resíduos que são rececionados com maior teor de água, como acontece com as escórias de alto forno que podem apresentar teores de humidade até 35% [65].

As formulações F<sub>3</sub> (sublinhada a cor de rosa) e F<sub>7</sub> (sublinhada a vermelho) são as que mais se adequam aos interesses da empresa geradora dos resíduos (o grupo Portucel/Soporcel). A formulação F<sub>7</sub> é a que incorpora maior quantidade de LB (57,28% em peso) e a F<sub>3</sub>

corresponde às proporções em que os resíduos são gerados nas instalações fabris do grupo. No entanto, os elevados teores de humidade destas misturas (54,02% na F<sub>3</sub> e 69,03% na F<sub>7</sub>) são um fator limitante na aceitação das mesmas como matéria-prima secundária para o fabrico de clínquer/cimento.

As formulações F<sub>2</sub>-F<sub>6</sub> foram preparadas segundo as equações modificadas de Bogue [83] tendo como objetivo o clínquer belítico (formulações F<sub>2</sub> e F<sub>4</sub>) e clínquer Portland (formulações F<sub>5</sub> e F<sub>6</sub>). As formulações F<sub>2</sub>-F<sub>5</sub> possuem conteúdos de água intermédios (30,40-43,75%) e a formulação F<sub>6</sub> possui um teor de água adequado (21,10%) para utilização como matéria-prima secundária numa instalação fabril.

As formulações F<sub>8</sub>-F<sub>11</sub>, preparadas com base na composição teórica do clínquer (55% C<sub>3</sub>S/25% C<sub>2</sub>S), apresentam teores de água entre 50,85% e 60,03%. Estas formulações são capazes de incorporar percentagens de LB elevadas (41- 47% em peso) e, teoricamente, gerar clínquer Portland comum ou, pelo menos, dadas as suas características químicas não originar problemas nas cimenteiras.

Para minimizar os custos, a indústria cimenteira recorre à filtro-prensagem (reduz o consumo energético em 0,3 GJ/ tonelada de clínquer, [84]), quando incorpora matérias-primas que contêm uma elevada percentagem da água, como é o caso da maior parte das formulações testadas. Esta operação pode permitir um decréscimo do teor de humidade da mistura inicial de 40% para menos de 20%. No entanto, as empresas cimenteiras possuem normalmente calor disponível no enorme volume de gases quentes da exaustão do forno ou dos arrefecedores do clínquer, os quais são recirculados pelas torres de ciclones de pré-aquecimento da mistura ou introduzidos nos moinhos da mistura crua [50]. Apesar disso, a recuperação térmica é sempre incompleta e há desperdício de calor pela chaminé do forno.

### **4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS FORMULAÇÕES APÓS TRATAMENTO TÉRMICO**

A tabela 4.8 resume as condições utilizadas para o tratamento térmico, tendo o arrefecimento sido efetuado em ar. Durante o primeiro patamar espera-se que o processo de descarbonatação seja completo, enquanto que no segundo devem ocorrer as reações de clinquerização, ou seja, a formação dos aluminatos e dos silicatos (C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S). Com o arrefecimento brusco pretende-se evitar a cristalização (acentuada) das fases

líquidas (C3A e C4AF) e as transformações polimórficas dos silicatos de cálcio (C2S e C3S), favorecendo a prevalência de  $\beta$ -C2S.

**Tabela 4.8: Ciclos de tratamento térmico testados.**

| Tratamento Térmico | PATAMAR I |                              |         | PATAMAR II |                              |         | Arrefecimento |
|--------------------|-----------|------------------------------|---------|------------|------------------------------|---------|---------------|
|                    | T (°C)    | Taxa de aquecimento (°C/min) | t (min) | T (°C)     | Taxa de aquecimento (°C/min) | t (min) |               |
| I                  | 1000      | 5                            | 120     | 1350       | 10                           | 30      | Ao ar         |
| II                 |           |                              |         | 1350       | 10                           | 180     |               |
| III                |           |                              |         | 1300       | 10                           | 180     |               |
| IV                 |           |                              |         | 1390       | 10                           | 180     |               |
| V                  |           |                              |         | 1455       | 10                           | 60      |               |
| VI                 |           |                              |         | 1455       | 10                           | 120     |               |
| VII                |           |                              |         | 1455       | 10                           | 180     |               |

Os espectros de DRX dos produtos resultantes da clinquerização apresentam-se nas figuras 4.11-4.21, tendo-se efetuado a quantificação das fases cristalinas presentes com o programa X'Pert HighScore Plus.

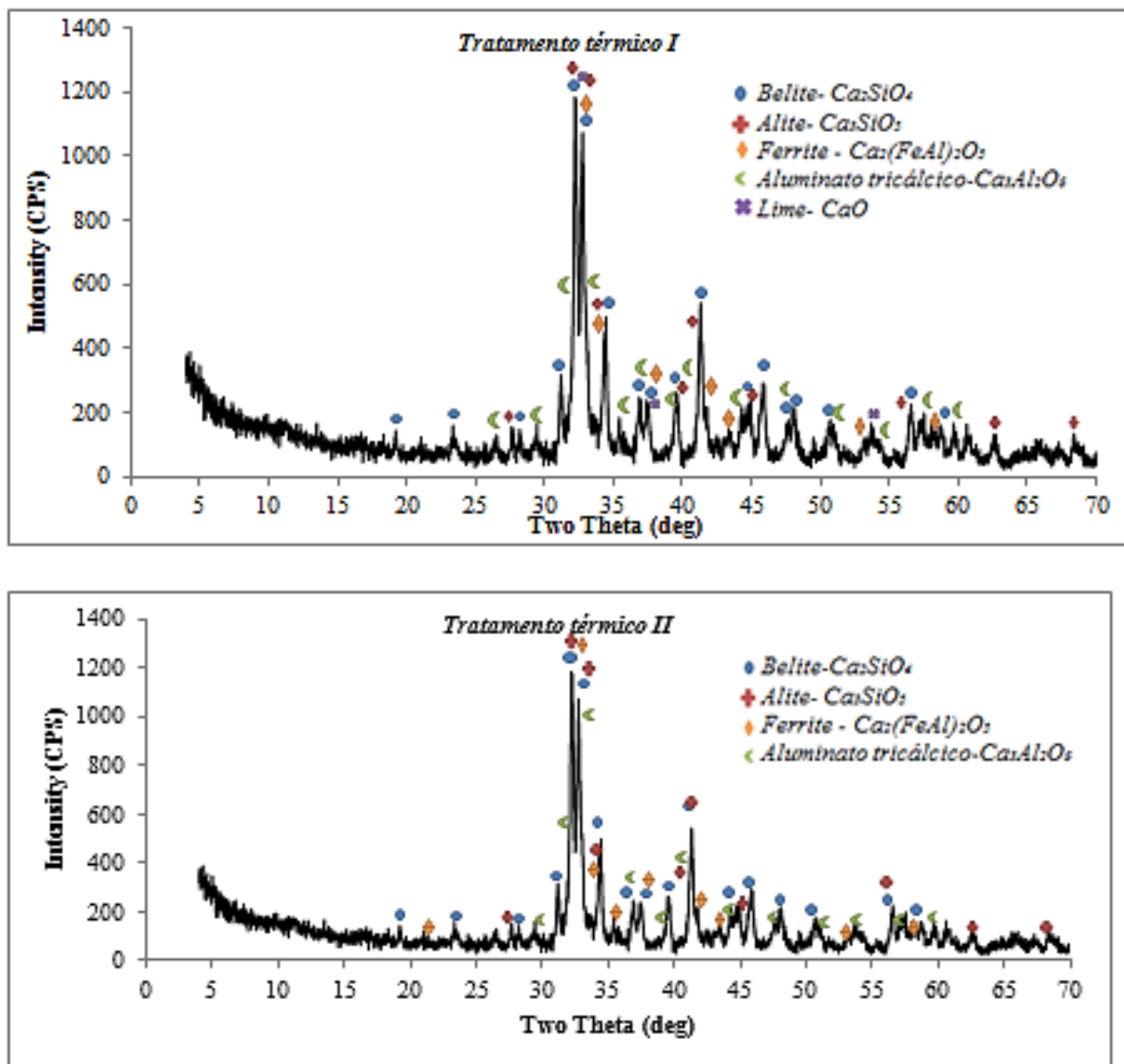


Figura 4.11: espectros de DRX da formulação  $F_1$  após tratamento térmico com condições distintas.

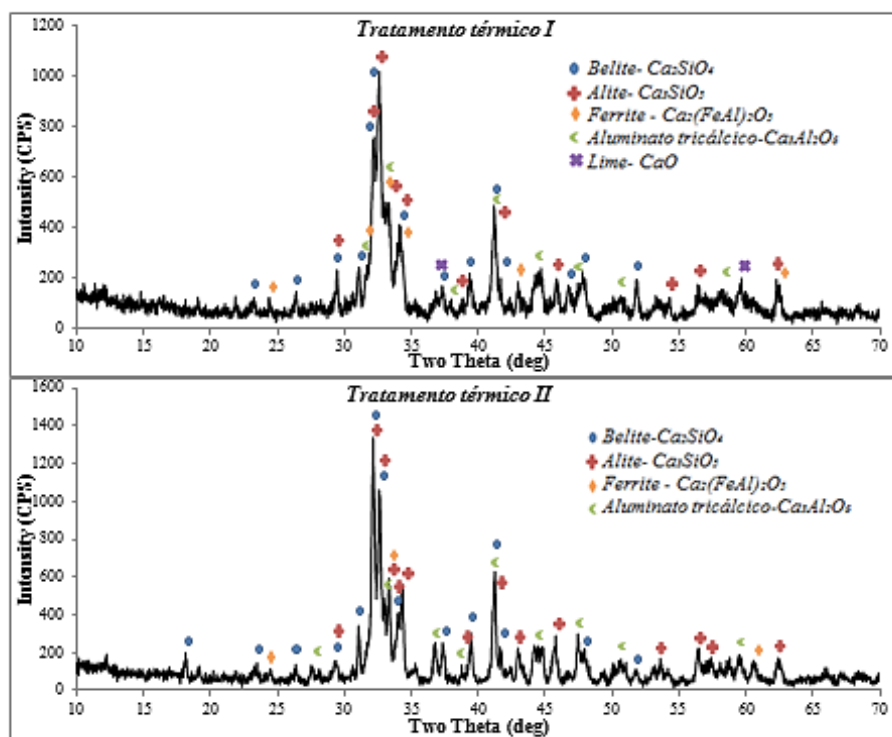


Figura 4.12: espectros de DRX da formulação F<sub>2</sub> após tratamento térmico com condições distintas.

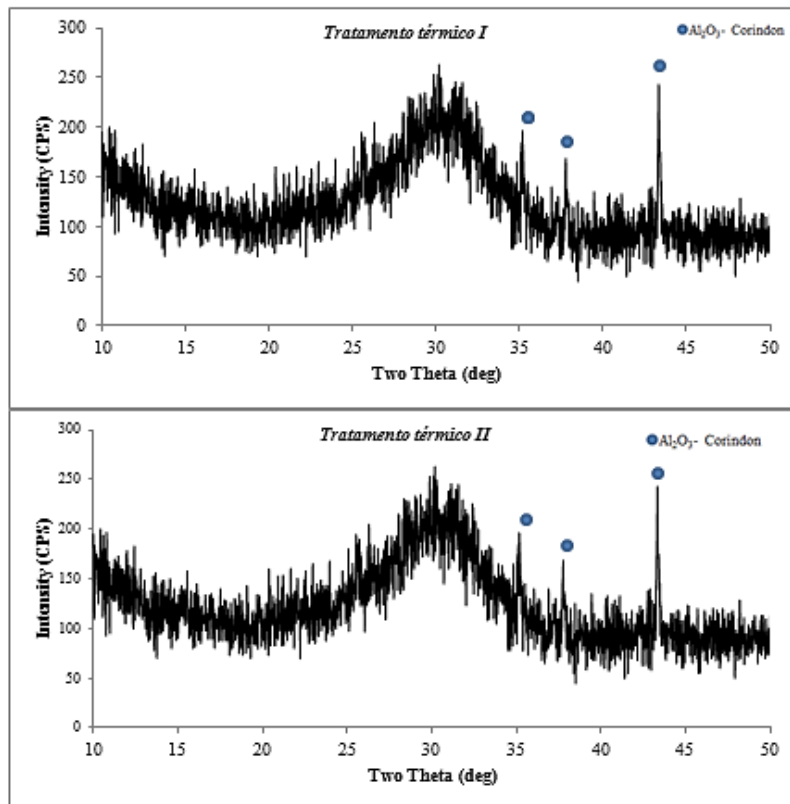


Figura 4.13: espectros de DRX da formulação F<sub>3</sub> após tratamento térmico com condições distintas.

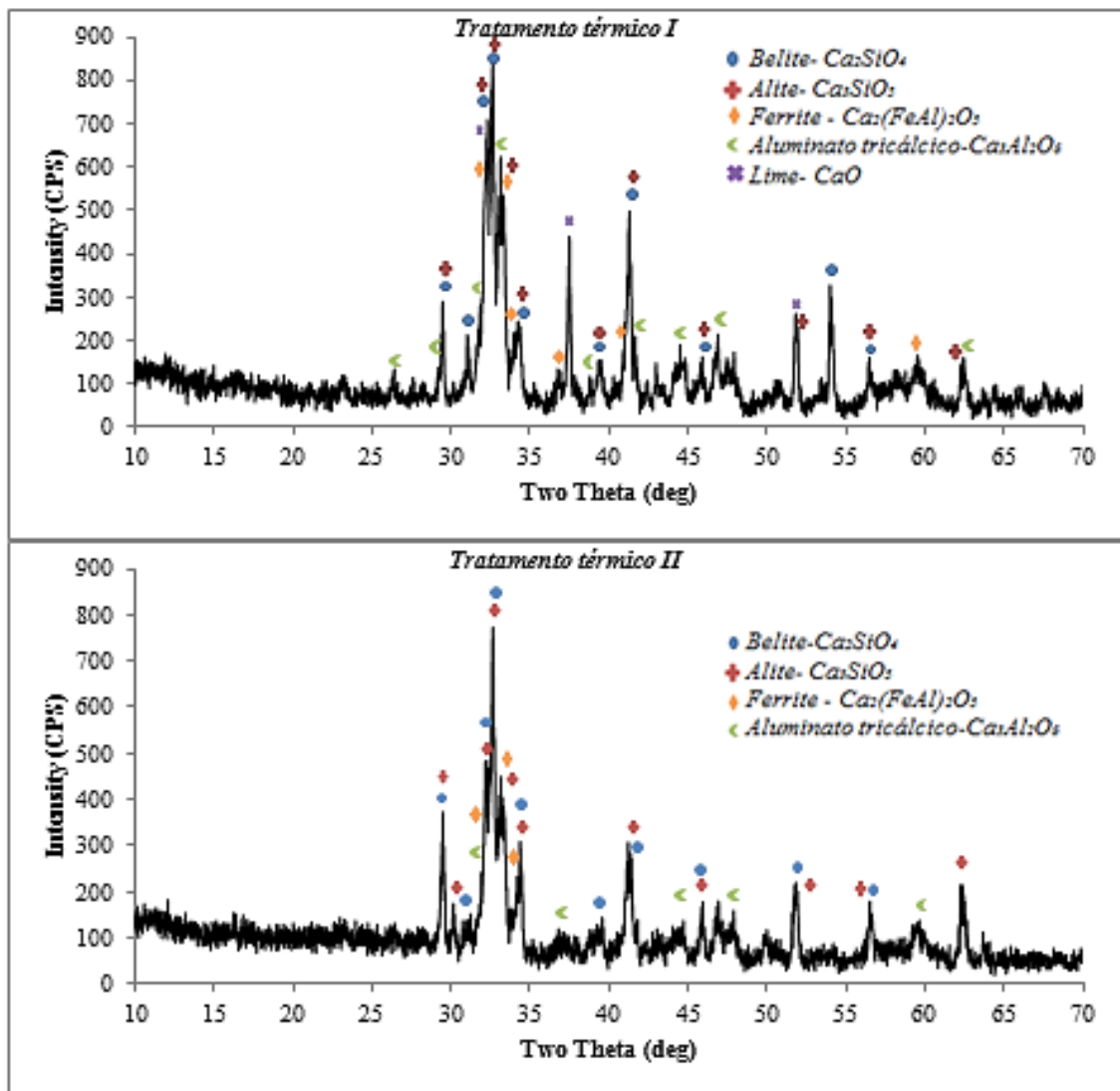


Figura 4.14: espectros de DRX da formulação F<sub>4</sub> após tratamento térmico com condições distintas.

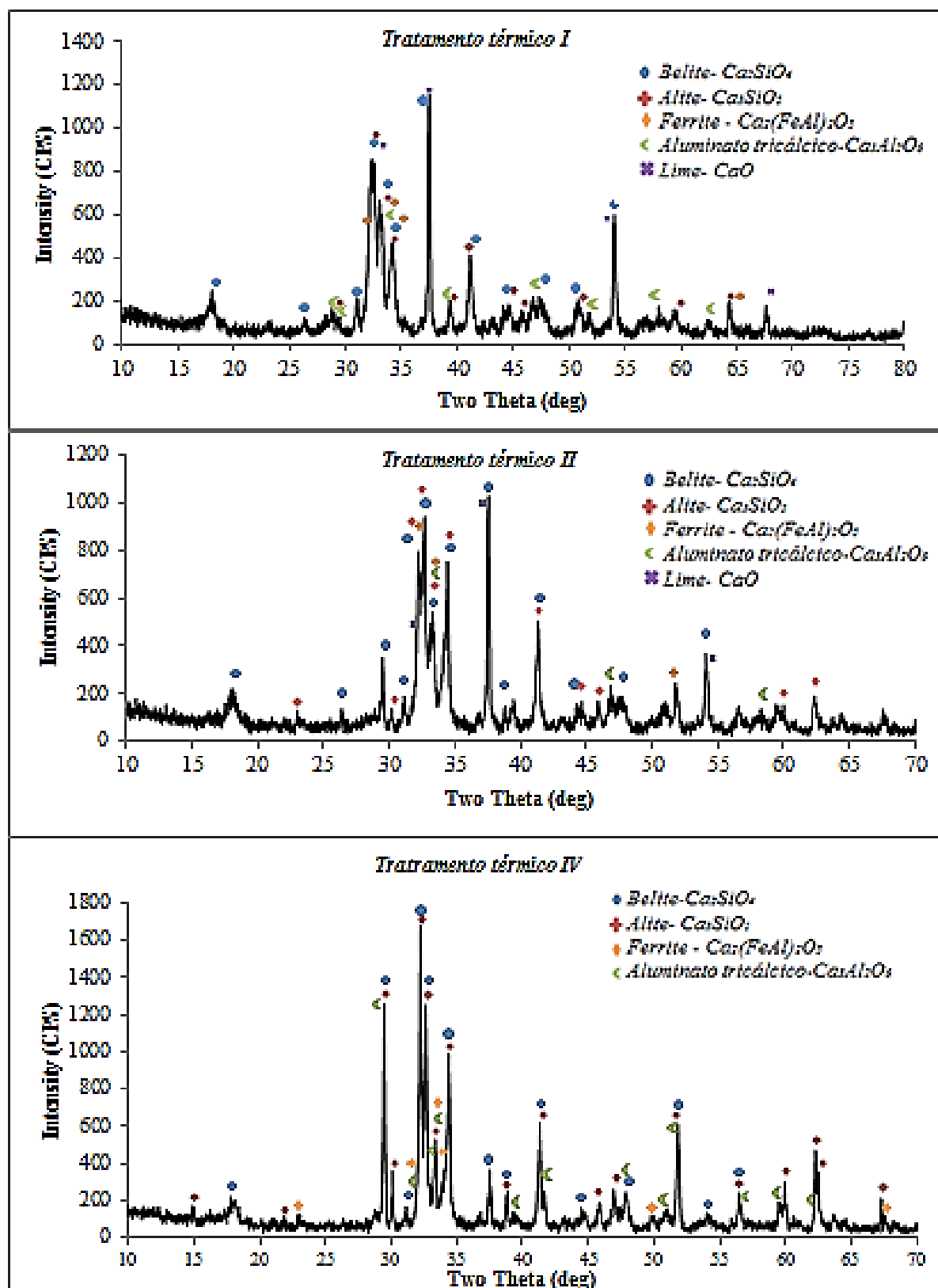


Figura 4.15: espectros de DRX da formulação  $F_5$  após tratamento térmico com condições distintas.

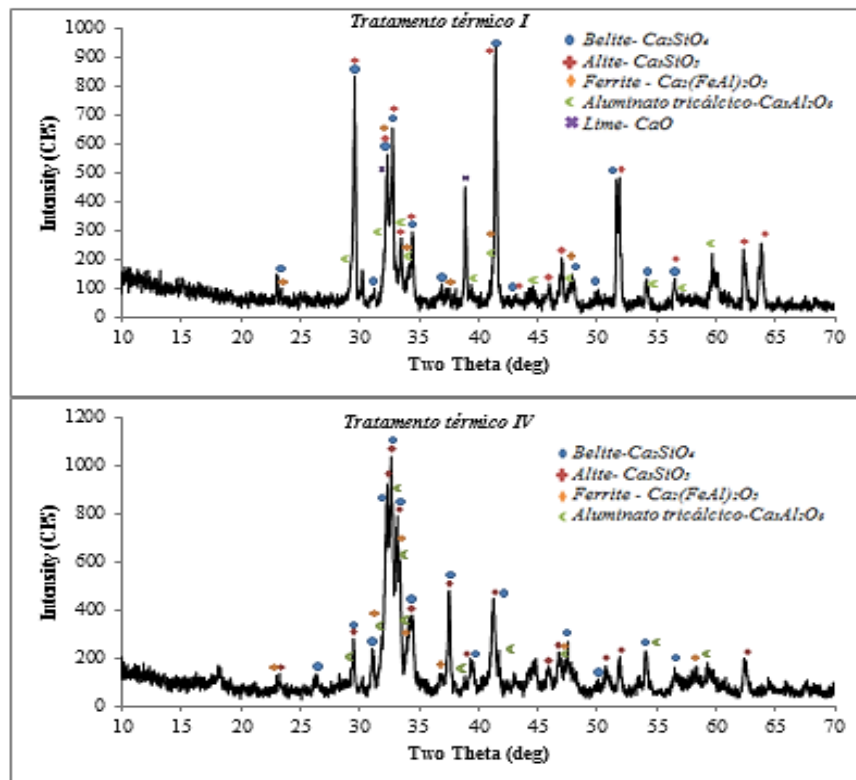


Figura 4.16: espectros de DRX da formulação F<sub>6</sub> após tratamento térmico com condições distintas.

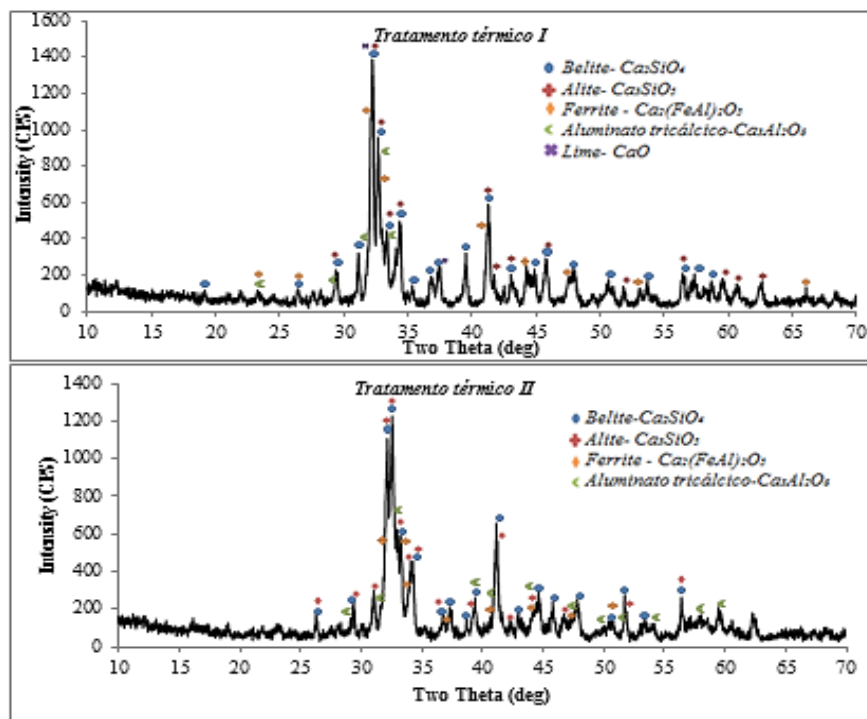


Figura 4.17: espectros de DRX da formulação F<sub>7</sub> após tratamento térmico com condições distintas.



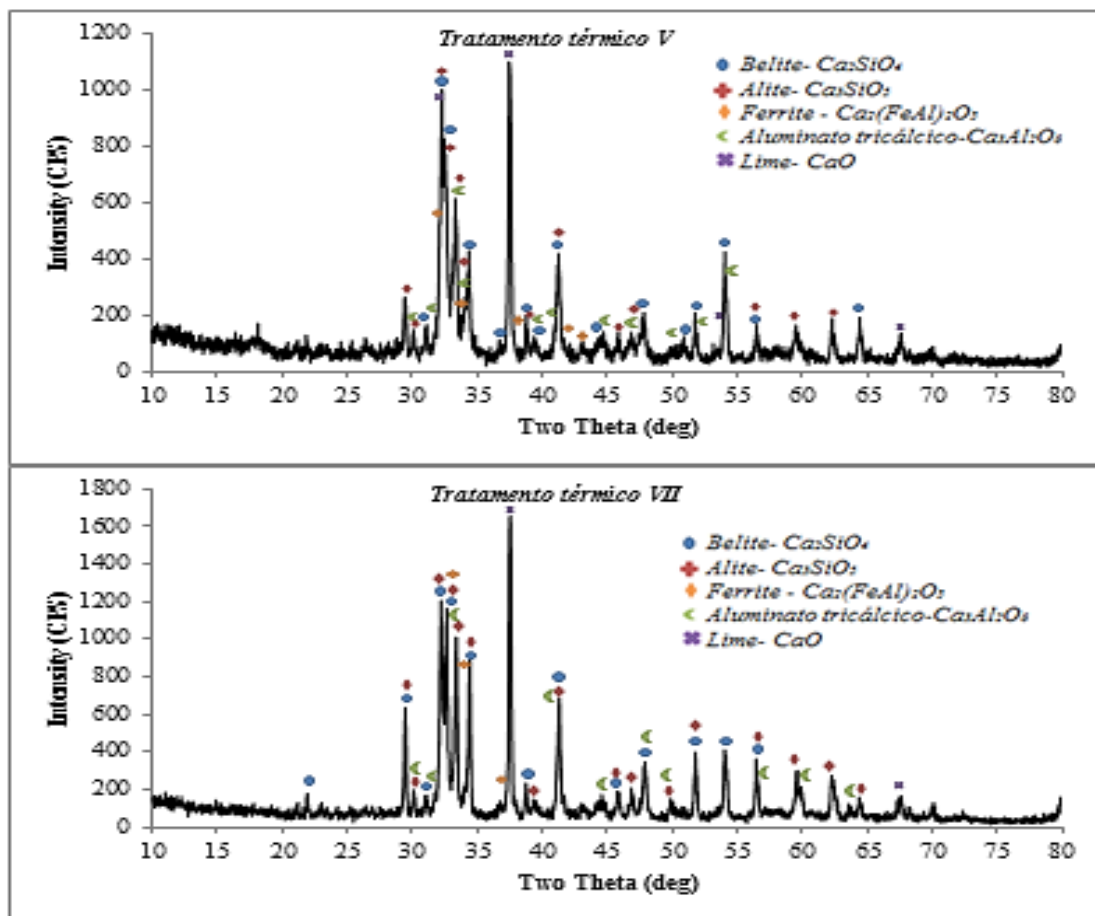


Figura 4.18: espectros de DRX da formulação F<sub>8</sub> após tratamento térmico com condições distintas.

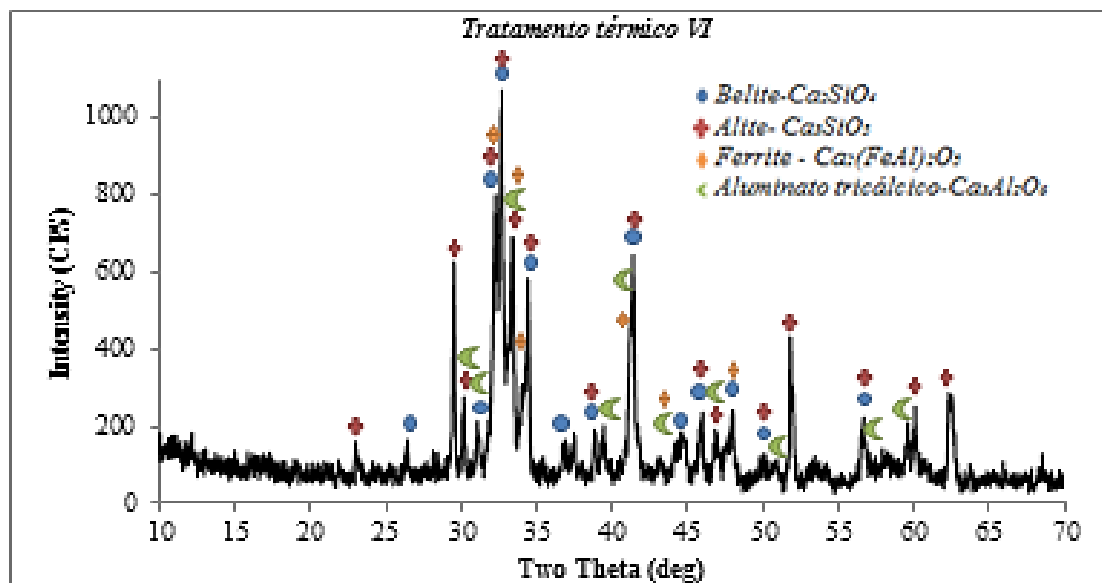


Figura 4.19: espectro de DRX da formulação F<sub>9</sub> após tratamento térmico VI.

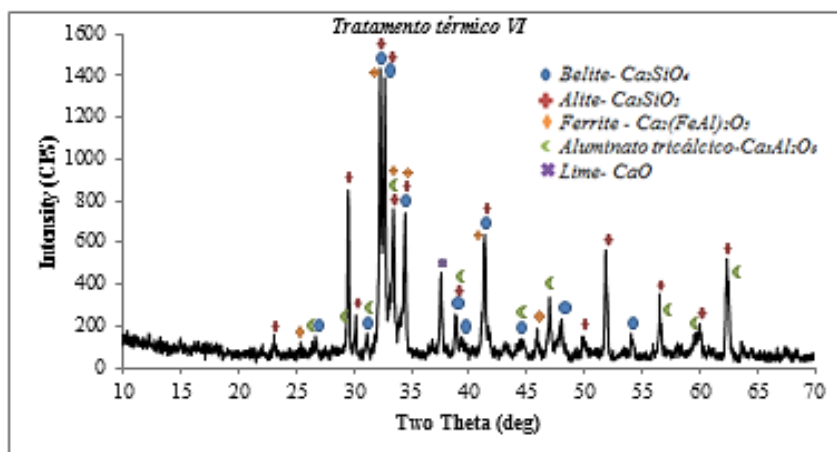


Figura 4.20: espectro de DRX da formulação F<sub>10</sub> após tratamento térmico VI.

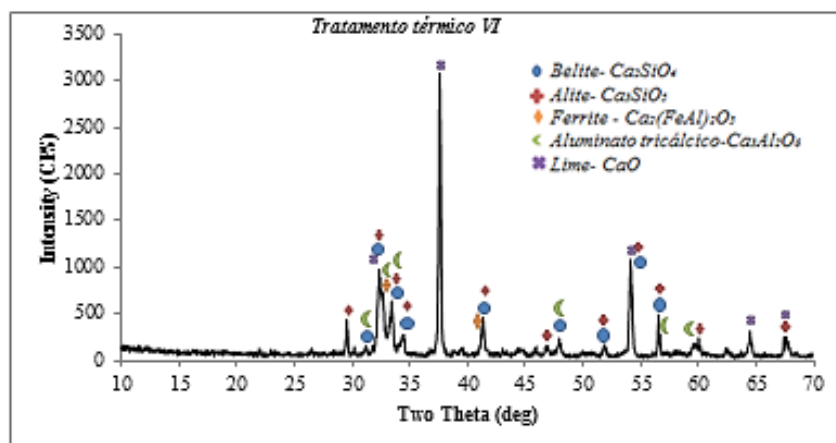


Figura 4.21: espectro de DRX da formulação F<sub>11</sub> após tratamento térmico VI.

Após tratamento térmico todas as formulações, à exceção da F<sub>3</sub> (ver figura 4.12), apresentam picos característicos dos aluminatos e silicatos normalmente presentes no clínquer Portland comercial. Os padrões utilizados nesta análise estão detalhados no anexo B.

O silicato tricálcico ou alite (C<sub>3</sub>S) está presente na sua forma polimórfica monoclinica, estável a alta temperatura (M<sub>3</sub>), enquanto o silicato bicálcico (C<sub>2</sub>S) se encontra na forma β (belite). Para além da velocidade de arrefecimento, estas fases são estabilizadas pela presença de cátions como o Mg<sup>2+</sup>, o Na<sup>+</sup> e o K<sup>+</sup> [50, 52, 85].

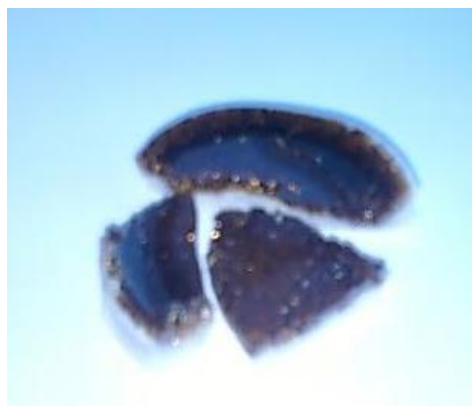
As fases minoritárias, C<sub>3</sub>A (aluminato tricálcico) e C<sub>4</sub>AF (ferrite) estão presentes nas formas polimórficas cúbica (C<sub>1</sub>) e ortorrômbica (Pcmn), respetivamente.

Além das fases cristalinas referidas anteriormente os espectros de DRX das formulações F<sub>5</sub>, F<sub>8</sub>, F<sub>9</sub>, F<sub>10</sub> e F<sub>11</sub> revelam picos característicos da cal (CaO), independentemente das condições utilizadas no tratamento térmico. A sua presença pode ser explicada a partir do cálculo do LSF “*lime saturation fator*”, com base na composição química das formulações em cru (ver anexo A).

A tabela 4.9 apresenta os valores de LSF calculados para cada formulação testada. As formulações F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>, F<sub>4</sub>, F<sub>6</sub> e F<sub>7</sub> possuem valores de LSF inferiores a 100%, sendo coerente com a inexistência de picos de cal nos respetivos espectros de DRX (ver figuras 4.11-4.14 e figuras 4.16-4.17).

Em contraposição, as formulações F<sub>5</sub>, F<sub>8</sub>, F<sub>10</sub> e F<sub>11</sub> possuem valores de LSF superior a 100% e, conseqüentemente, observam-se picos de cal (livre) nos respetivos espectros de DRX (ver figuras 4.15, 4.18-4.21).

A formulação F<sub>3</sub> representa um caso particular como atesta o seu espectro de DRX (ver figura 4.13). O gráfico revela um caráter acentuadamente amorfo, com uma banda de difração centrada aproximadamente na posição 2 $\theta$  de 30°, associada possivelmente à presença de sílica amorfa (SiO<sub>2</sub>) e picos característicos do coríndon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (ver anexo B). Este comportamento está associado ao déficit de óxido de cálcio na composição confirmado pelo baixo valor do fator de saturação da cal (LSF=46). A deficiência de cal impossibilita a formação dos silicatos C<sub>2</sub>S e C<sub>3</sub>S no seio da fase líquida (matriz onde têm lugar as reações de clinquerização) e, após arrefecimento, obtém-se um produto vitrificado (ver figura 4.22) [85].



**Figura 4.22:** Amostra da formulação F<sub>3</sub> após tratamento térmico.

Tabela 4.9: Valores de LSF calculados para cada formulação testada (em cru).

| FORMULAÇÃO      | LSF |
|-----------------|-----|
| F <sub>1</sub>  | 97  |
| F <sub>2</sub>  | 75  |
| F <sub>3</sub>  | 46  |
| F <sub>4</sub>  | 82  |
| F <sub>5</sub>  | 121 |
| F <sub>6</sub>  | 91  |
| F <sub>7</sub>  | 76  |
| F <sub>8</sub>  | 112 |
| F <sub>9</sub>  | 90  |
| F <sub>10</sub> | 109 |
| F <sub>11</sub> | 141 |

Na tabela 4.10 estão resumidos os resultados da quantificação, obtidos através do método Rietveld, das fases cristalinas principais e dos componentes minoritários presentes no produto final.

As formulações F<sub>5</sub>, F<sub>8</sub>, F<sub>10</sub> e F<sub>11</sub> geram produtos parcialmente incozidos, com teores em óxido de cálcio livre que superam o limite admissível para o clínquer que é 2% [50]. A utilização destes produtos como ligantes em argamassas ou betões provocaria o surgimento de fissuras devido à hidratação da cal livre (fenómeno expansivo) após hidratação das fases responsáveis pelo endurecimento do material.

As formulações F<sub>1</sub>, F<sub>7</sub> e F<sub>9</sub> podem ser consideradas como “*formadoras de fases*”, ou seja, geram os quatro componentes principais do clínquer. Isto significa que em relação ao produto alvo (o clínquer) poderão ser introduzidas no seu processo de fabrico.

As fases principais das formulações F<sub>2</sub> e F<sub>4</sub>, após tratamento térmico, são as típicas dos clínqueres belíticos. Estes são constituídos por C<sub>2</sub>S (20-65%), C<sub>3</sub>S (10-55%) e C<sub>3</sub>A (0-15%) e C<sub>4</sub>AF (5-15%) [86]. Estas formulações caracterizam-se por um baixo fator de saturação da cal (LSF), 75 e 82 respetivamente. A redução do LSF promove o aumento do teor de belite (C<sub>2</sub>S) e a redução da percentagem de C<sub>3</sub>S no clínquer, como pode ser observado na tabela 4.10. Uma das vantagens deste tipo de clínquer/cimento é a diminuição do consumo energético (e das emissões de CO<sub>2</sub>), associado à redução da temperatura de clinquerização. A temperatura máxima utilizada no tratamento de ambas as

formulações foi de 1350°C que é cerca de 100°C inferior às temperaturas utilizadas na indústria cimenteira (superiores a 1450°C). No entanto, a hidratação/endurecimento dos cimentos belíticos ocorre mais lentamente que no cimento Portland.

A formulação F<sub>6</sub> após cozedura é constituída por 61,3% de alite (C<sub>3</sub>S), 24,8 de belite (C<sub>2</sub>S), 4,7% de aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) e 8,8% de ferrite (C<sub>4</sub>AF). A análise das percentagens de cada fase cristalina presente e dos intervalos composicionais da tabela 4.11 permite concluir que o produto obtido é um clínquer Portland.

No processo de fabrico industrial do clínquer Portland utilizam-se temperaturas superiores a 1450°C. Apesar de ser arriscado comparar os meios processuais de cozedura (forno rotativo contínuo vs. forno muflado descontínuo, e ciclos com duração muito distinta), pode ainda assim verificar-se que com a mistura de resíduos agora proposta se consegue reduzir a temperatura de clinquerização até os 1390°C. Esta diminuição da temperatura máxima pode ser explicada pela análise do módulo de alumina (AR, ver equação 4.1).

$$\text{Módulo de alumina (AR)} = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} \quad (\text{Eq.4.1})$$

Num clínquer Portland comum este parâmetro varia entre 1 e 4 e determina a composição da fase líquida formada à temperatura de clinquerização, essencialmente constituída por aluminatos e ferroaluminatos (as fases fundentes no sistema). É no seio desta matriz que ocorre a formação das fases cristalinas, ou seja os silicatos.

Tendo em conta a composição da formulação F<sub>6</sub> em cru (ver anexo A) verifica-se que o seu módulo de alumina é 1,5. Este valor está muito próximo do limite inferior do intervalo ótimo do AR no clínquer Portland comum. Quanto menor for o valor deste parâmetro, maior é a percentagem de compostos de ferro que atuam como fundentes e, consequentemente, maior é a fluidez da fase líquida. A diminuição da viscosidade do fundido facilita a mobilidade iónica, favorecendo as reações de clinquerização a temperaturas mais baixas [87].

**Tabela 4.10: Resultados da quantificação das fases cristalinas maioritárias das formulações após tratamento térmico, efetuada pelo método de Rietveld.**

| FORMULAÇÃO TESTADA | TRATAMENTO TÉRMICO | C <sub>3</sub> S (%p/p) | C <sub>2</sub> S (%p/p) | C <sub>3</sub> A (%p/p) | C <sub>4</sub> AF (%p/p) | CaO (%p/p) |
|--------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------------|
| F <sub>1</sub>     | I                  | 0,7                     | 92,6                    | 3,3                     | 2,9                      | 0,5        |
|                    | II                 | 6,7                     | 88,1                    | 1,9                     | 3,2                      | ---        |
| F <sub>2</sub>     | I                  | 3,3                     | 88,9                    | 2,5                     | 3,9                      | 0,5        |
|                    | II                 | 25,4                    | 57,3                    | 7,2                     | 10,0                     | ---        |
| F <sub>3</sub>     | I                  | VIDRO                   |                         |                         |                          |            |
|                    | III                |                         |                         |                         |                          |            |
| F <sub>4</sub>     | I                  | 22,6                    | 51,6                    | 6,3                     | 14,0                     | 5,3        |
|                    | II                 | 23,4                    | 63,6                    | 7,4                     | 5,6                      | ---        |
| F <sub>5</sub>     | I                  | 7,4                     | 40,7                    | 15,1                    | 7,8                      | 26,3       |
|                    | II                 | 21,2                    | 46,8                    | 9,4                     | 11,2                     | 11,4       |
|                    | IV                 | 25,3                    | 48,1                    | 11,4                    | 2,4                      | 11,1       |
| F <sub>6</sub>     | I                  | 18,2                    | 52,9                    | 9,8                     | 13,3                     | 5,8        |
|                    | IV                 | 61,3                    | 24,8                    | 4,7                     | 8,8                      | ---        |
| F <sub>7</sub>     | I                  | 5,8                     | 79,7                    | 7,1                     | 7,3                      | 0,5        |
|                    | II                 | 10,8                    | 76,2                    | 9,6                     | 2,9                      | ---        |
| F <sub>8</sub>     | V                  | 23,0                    | 27,5                    | 17,9                    | 7,6                      | 24,0       |
|                    | VI                 | 8,9                     | 47,3                    | 20,0                    | 5,7                      | 18,1       |
| F <sub>9</sub>     | VI                 | 20,6                    | 74,9                    | 1,4                     | 3,2                      | ---        |
| F <sub>10</sub>    | VI                 | 48,1                    | 20,5                    | 16,6                    | 5,4                      | 4,8        |
| F <sub>11</sub>    | VI                 | 11,5                    | 30,3                    | 17,1                    | 3,4                      | 37,6       |

**Tabela 4.11: Composição média dos componentes principais do clínquer Portland [55].**

| COMPONENTE   | % EM PESO |
|--|-----------|
| Silicato tricálcico ou alite (C <sub>3</sub> S)            | 20-65     |
| Silicato bicálcico ou belite (C <sub>2</sub> S)            | 10-55     |
| Aluminato tricálcico (C <sub>3</sub> A)                    | 0-15      |
| Aluminoferrato tetracálcico ou ferrite (C <sub>4</sub> AF) | 5-15      |

A tabela 4.12 mostra o conteúdo de cloretos (% em peso) dos clínqueres obtidos, estimado por potenciometria. Todas as formulações possuem teores de cloretos inferiores ao limite de quantificação do equipamento (C<sub>Cl</sub>=5mg/L), sendo F<sub>1</sub> (com 0,02%) a formulação que possui a maior quantidade residual destes compostos.

A eliminação do cloro presente nas formulações em cru durante o tratamento térmico ocorre na forma cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ) ou de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), os quais se combinam com os óxidos de sódio e potássio, presentes nos resíduos, originando a formação de  $\text{NaCl}$  e  $\text{KCl}$  (no estado gasoso) [88].

Todos os produtos de cozedura das formulações testadas apresentam conteúdos em cloretos (% em peso) inferiores ao máximo admissível no cimento Portland ( $< 0,1\%$ ). Estes resultados demonstram a possibilidade de incorporar os resíduos em estudo no processo de produção de clínquer/cimento sem que haja risco de corrosão ou decréscimo da durabilidade das estruturas.

**Tabela 4.12: Teores em cloretos (% em peso) nos diferentes clínqueres, estimados por potenciometria.**

| CLÍNQUER        | f.e.m (mV) | TEOR EM CLORETOS (mg/L) | TEOR EM CLORETOS (mg/kg) | TEOR EM CLORETOS (%p/p) |
|-----------------|------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| F <sub>1</sub>  | 243        | 3,0 < LQ <sup>1</sup>   | 210,5                    | 0,02                    |
| F <sub>2</sub>  | 261        | 1,3 < LQ <sup>1</sup>   | 94,2                     | 0,01                    |
| F <sub>4</sub>  | 272        | 0,9 < LQ <sup>1</sup>   | 64,2                     | 0,01                    |
| F <sub>5</sub>  | 278        | 0,7 < LQ <sup>1</sup>   | 50,2                     | 0,01                    |
| F <sub>6</sub>  | 275        | 0,8 < LQ <sup>1</sup>   | 57,6                     | 0,01                    |
| F <sub>7</sub>  | 299        | 0,3 < LQ <sup>1</sup>   | 21,5                     | <0,01                   |
| F <sub>8</sub>  | 305        | 0,2 < LQ <sup>1</sup>   | 17,1                     | <0,01                   |
| F <sub>9</sub>  | 277        | 0,8 < LQ <sup>1</sup>   | 58,7                     | 0,01                    |
| F <sub>10</sub> | 278        | 0,7 < LQ <sup>1</sup>   | 50,4                     | 0,01                    |
| F <sub>11</sub> | 283        | 0,6 < LQ <sup>1</sup>   | 41,0                     | <0,01                   |

<sup>1</sup> O resultado obtido é inferior ao limite de quantificação do equipamento (5 mg/L).

A tabela 4.13 mostra os teores estimados em álcalis expressos em % de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente (ver equação 4.3, [85]). A primeira coluna de resultados é calculada a partir da composição química dos resíduos calcinados e a segunda tem em conta a formação de cloretos de sódio e potássio gasosos no processo térmico, que causa diminuição na % de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente no cimento.

$$\%Na_2O_{eq} = \%Na_2O + 0,658 \times \%K_2O \text{ (massa de cimento)} \quad (\text{Eq.4.3})$$

A norma ASTM C 150-97 estabelece que a % de  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente no cimento Portland deve ser inferior ao 0,6% para evitar as reações álcalis-agregado (RAA) em betões e argamassas [89]. As RAA são reações químicas que se ocorrem entre os constituintes reativos dos agregados e os hidróxilos alcalinos presentes na solução intersticial da pasta de cimento, causando a expansão tardia do material que gera tensões internas que podem

levar à fissuração da estrutura. Estes fenómenos são geralmente acompanhados pelo aparecimento de efluorescências e exsudações à superfície [90].

Atendendo às especificações da norma ASTM C 150-97, para qualquer das estimativas efetuadas (com e sem formação de cloretos alcalinos), o teor em  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente é superior ao limite imposto pela normativa. Por isso, sugere-se testar a expansibilidade das amostras a longo prazo, ou em condições que acelerem a reação, em estudos futuros, para aferir a durabilidade do material.

Além dos efeitos nocivos no produto alvo, a formação de cloretos alcalinos gasosos durante o processo térmico pode ocasionar problemas no forno rotativo da cimenteira. Os cloretos alcalinos são muito voláteis e sofrem evaporação quase completa na zona de cozedura no forno. Estes compostos são arrastados pela corrente gasosa e vão condensar nas zonas mais frias do forno ou nos ciclones/permutadores de calor, dando origem à formação de incrustações. Para evitar este problema é aconselhável promover o desvio de parte dos gases gerados (10%-15% em volume) entre a zona do permutador e a zona de clinquerização, mediante a aplicação de um desvio (“*by-pass*”). Este procedimento é normalmente utilizado quando o conteúdo em cloretos no material cru é superior a 0,015% (em peso) [65].

**Tabela 4.13: Teores em  $\text{Na}_2\text{O}$  equivalente (% em peso do cimento).**

| CLÍNQUER        | $\text{Na}_2\text{O eq}^1$<br>(%) | $\text{Na}_2\text{O eq}^2$<br>(%) |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| F <sub>1</sub>  | 2,51                              | 1,06                              |
| F <sub>2</sub>  | 2,94                              | 2,30                              |
| F <sub>4</sub>  | 1,88                              | 1,41                              |
| F <sub>5</sub>  | 2,39                              | 2,05                              |
| F <sub>6</sub>  | 2,52                              | 2,13                              |
| F <sub>7</sub>  | 2,73                              | 1,13                              |
| F <sub>8</sub>  | 2,46                              | 1,20                              |
| F <sub>9</sub>  | 2,61                              | 2,18                              |
| F <sub>10</sub> | 2,47                              | 2,11                              |
| F <sub>11</sub> | 2,33                              | 2,02                              |

<sup>1</sup>Calculado sem ter em conta a formação de cloretos alcalinos (NaCl e KCl) voláteis.

<sup>2</sup>Calculado assumindo a formação de cloretos alcalinos (NaCl e KCl) voláteis.

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS

As argamassas em estudo, A1/3 (relação em peso cimento/areia 1/3) e A1/5 (relação em peso cimento/areia 1/5), preparadas de acordo com o procedimento descrito na seção 3.4, foram caracterizadas, no estado endurecido, em termos da resistência mecânica à



compressão (ver tabela 4.15), densidade (ver tabela 4.16) e conteúdo em sais (% em peso) (ver tabela 4.17).

Além dos ensaios de caracterização referidos, para os provetes de argamassa A1/5 determinou-se a percentagem de água de amassadura através do ensaio de consistência numa mesa de espalhamento (ver tabela 4.14). O objetivo é garantir que o material apresente a trabalhabilidade desejada para uma argamassa de reboco.

O espalhamento (ver equação 4.4) é expresso pela diferença entre o diâmetro médio ( $D_{\text{médio}}$ ) correspondente ao espalhamento registado pela amostra de argamassa testada em distintas direções ( $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  e  $D_4$ ), e o diâmetro inicial após conformação (100 mm).

$$\text{Espalhamento} = \frac{D_{\text{médio}} - 100}{100} \times 100 [\%] \quad (\text{Eq.4.4})$$

Para a adição de 218,8 (A1/5-1) e 218,4 (A1/5-2) gramas de água no amassado da argamassa A1/5 (testada em duplicado) regista-se um espalhamento médio de  $67 \pm 2\%$  (tabela 4.14). Este resultado está dentro do intervalo de valores registados noutros estudos [91-93] para argamassas de reboco (65-70% de espalhamento). Por outro lado, comparando o diâmetro médio de espalhamento ( $167 \pm 2$  mm) com os valores especificados para argamassas comerciais de reboco para interior ( $170 \pm 5$  mm) e exterior ( $165 \pm 5$  mm) - ver anexo C - é fácil concluir que o material preparado pode ser utilizado sem adição de plastificantes.

**Tabela 4.14: Consistência das argamssas avaliada na mesa de espalhamento.**

| Amostra  | Massa de água adicionada (g) | Material seco (g) |                 |        | Diâmetro médio (mm) | Espalhamento (%) |
|----------|------------------------------|-------------------|-----------------|--------|---------------------|------------------|
|          |                              | Cimento           | Areia Calibrada | Filler |                     |                  |
| A1/5 (1) | 218,8                        | 240,1             | 1200,3          | 240,5  | 168                 | 68               |
| A1/5 (2) | 218,4                        | 240,0             | 1200,2          | 240,2  | 165                 | 65               |
|          |                              | MÉDIA             |                 |        | <b>167±2</b>        | <b>67±2</b>      |

Após endurecimento os provetes preparados foram avaliados em termos de resistência mecânica à compressão aos 7, 28 e 90 dias (argamassa A1/5) e aos 28 dias (argamassa A1/3). Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 4.15.

Tabela 4.15: Resistência mecânica à compressão das argamassas.

| Argamassa | Tempo de cura [dias] | Tensão Máxima ( $\sigma_{\text{máx}}$ ) [MPa] |
|-----------|----------------------|---|
| A1/5      | 7                    | 6,08±0,08                                     |
| A1/5      | 28                   | 10,24±0,35                                    |
| A1/5      | 90                   | 13,27±0,09                                    |
| A1/3      | 28                   | 16,38±0,31                                    |

Como já foi explicado no capítulo 2 o cimento é um ligante que ao reagir com a água forma aluminatos e silicatos hidratados (C-S-H), os quais são responsáveis pelo endurecimento do material.

Como pode ser observado na tabela 4.15 ocorre um aumento progressivo da resistência mecânica da argamassa A1/5 com o tempo de cura. Esta evolução pode ser explicada pela análise do desenvolvimento microestrutural ilustrada na figura 4.23. Nesta figura apresentam-se as micrografias da argamassa A1/5 aos 28 (imagem da direita) e aos 90 dias de cura (imagem da esquerda). A diferença mais notória é no tamanho das partículas de C-S-H e no grau de entrecruzamento das agulhas de etringite, podendo ser a causa mais provável para o aumento da resistência mecânica (de 10,24 para 13,27 N/mm<sup>2</sup>) das amostras de argamassa A1/5 com o tempo de cura.

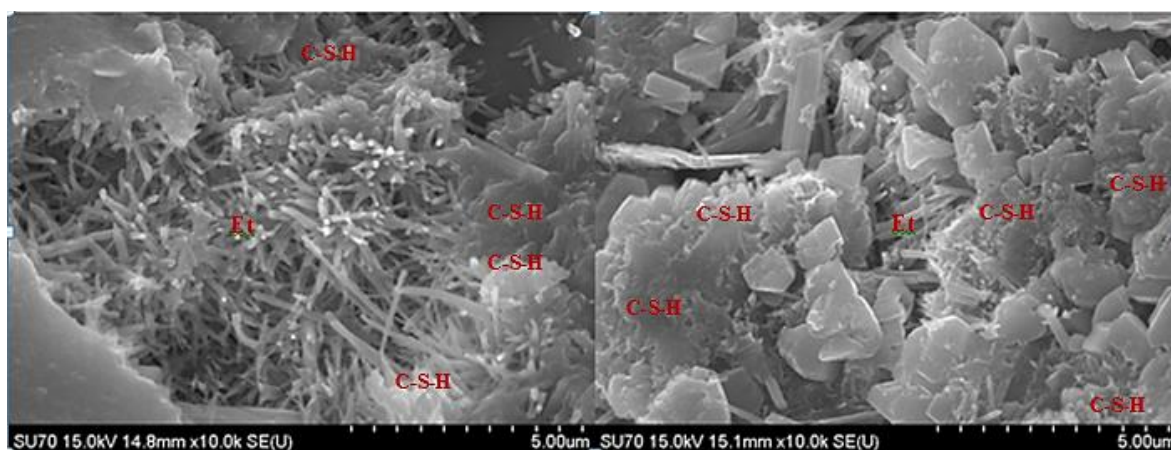


Figura 4.23: Micrografias SEM das argamassas A1/5 com 28 (direita) e 90 dias de cura (esquerda).

Em termos de aplicabilidade no mercado atual das argamassas de reboco, a formulação A1/5 cumpre com os requisitos de resistência mecânica, uma vez que supera o valor especificado para aplicações de interior e de exterior (>6 N/mm<sup>2</sup>).

A tabela 4.16 resume os valores da densidade ( $\text{kg/m}^3$ ) do material endurecido. Nas duas formulações regista-se um ligeiro aumento de densidade entre 7 e 28 dias de cura, atingindo-se ao fim desse tempo de cura valor máximo. Entre 28 e 90 dias de cura não se observam variações. Este comportamento tem reflexos óbvios na progressão da resistência mecânica, também mais pronunciada até aos 28 dias de cura. As diferenças de densidade entre as argamassas A1/3 e A1/5 justificam também as diferenças observadas para os valores da resistência mecânica (ver tabela 4.15). As mesmas resultam do aumento do teor de ligante na formulação A1/3.

**Tabela 4.16: Densidade ( $\rho$ ,  $\text{kg/m}^3$ ) das argamassas em estado endurecido.**

| Argamassa | Tempo de cura [dias] | Densidade ( $\rho$ )<br>[ $\text{kg/m}^3$ ] |
|-----------|----------------------|---|
| A1/5      | 7                    | 2000 $\pm$ 4                                |
| A1/5      | 28                   | 2028 $\pm$ 5                                |
| A1/5      | 90                   | 2028 $\pm$ 3                                |
| A1/3      | 7                    | 2150 $\pm$ 3                                |
| A1/3      | 28                   | 2270 $\pm$ 2                                |
| A1/3      | 90                   | 2270 $\pm$ 4                                |

A degradação causada pela presença de sais solúveis é um dos fenómenos adversos mais comuns nos materiais de construção porosos, como são as argamassas. De facto, as camadas de reboco constituem a face visível da parede pelo que condicionam as trocas que ocorrem entre a humidade ambiental e a estrutura interna dos materiais de construção, determinando a distribuição da humidade e dos sais potencialmente existentes. Por outro lado, os rebocos possuem um importante papel de proteção da alvenaria em relação a ações destrutivas, nomeadamente as que resultam da cristalização dos sais solúveis.

Os sais mais comuns neste tipo de materiais são os cloretos ( $\text{NaCl}$ ) e os sulfatos ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) de sódio [94], mas também podem existir carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) de cálcio, magnésio, potássio e sódio. Teores em sais superiores a 0,5% em peso são considerados preocupantes para a durabilidade dos materiais de construção [95].

Como pode ser observado na tabela 4.17 os teores médios em cloretos (% em peso) nas argamassas testadas são 0,008% e 0,011%, para a A1/5 e A1/3, respetivamente. Estes

percentagens são bastante inferiores ao limite estabelecido (<0,1% em peso) pela norma IPQ EN 998:2000-2.

**Tabela 4.17: Teores em cloretos (% em peso) nas diferentes argamassas, estimados por potenciometria.**

| Argamassa | f.e.m (mV) | Teor em cloretos (mg/L) | Teor em cloretos (mg/kg) | Teor em cloretos (%p/p) |
|-----------|------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| A1/5 (1)  | 236        | 3,8                     | 96,1                     | 0,0085                  |
| A1/5 (2)  | 240        | 3,3                     | 81,7                     | 0,0082                  |
|           |            |                         | <b>MÉDIA</b>             | 0,008±0,002             |
| A1/3 (1)  | 210        | 11,0                    | 130,6                    | 0,0131                  |
| A1/3 (2)  | 215        | 9,0                     | 106,8                    | 0,0107                  |
|           |            |                         | <b>MÉDIA</b>             | 0,011±0,002             |

# *CAPÍTULO V*

---



## 5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

O trabalho realizado permitiu concluir que é possível valorizar um conjunto de resíduos em estudo, lamas calcárias (LC), lamas biológicas (LB) e cinzas volantes da queima da biomassa (CVTB) na indústria do cimento. Este facto é baseado nas seguintes pontas:

- O lote de resíduos estudados apresenta compatibilidade química com as matérias-primas tradicionalmente utilizadas no fabrico do clínquer/cimento. Esta compatibilidade é devida aos óxidos maioritários presentes nos resíduos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- Foi possível preparar formulações que incorporam uma elevada quantidade de lama biológica (~57% em peso) na mistura em cru de resíduos e gerar clínquer com as fases adequadas. Além disso, a sua mistura com os outros resíduos facilita o manuseamento e transporte da lama, bastante limitados pelo elevado teor de humidade no resíduo (82,83%). A mistura de resíduos apresenta cerca de 31 % (em peso) de humidade.
- Foi possível obter clínquer belítico e Portland sem utilizar matérias-primas tradicionais/primárias,. O “*ecoclínquer Portland*” obtido à escala laboratorial foi sinterizado a uma temperatura máxima (1390°C) inferior à utilizada usualmente na indústria (~1450°C). Esta redução tem óbvios benefícios processuais e económicos e resulta da presença, em alguns resíduos, de impurezas mineralizadoras (ex. substâncias alcalinas).
- Os cloretos presentes, principalmente nas cinzas volantes (CVTB), não prejudicam as características finais do clínquer, uma vez que são quase totalmente eliminados durante o tratamento térmico. Contudo, são previsíveis dificuldades acrescidas no funcionamento do forno, resultantes dos fenómenos de volatilização/condensação daquelas espécies.
- As argamassas formuladas com o cimento produzido apresentam propriedades que perspectivam a sua utilização como rebocos de interior ou exterior, pois cumprem as normas vigentes em termos de resistência mecânica e teor de sais.

Ainda assim, importa elencar as limitações do presente estudo e perspetivar as dificuldades esperadas na transposição a fabricação industrial de clínquer/cimento:

- Os resultados experimentais obtidos correspondem a um só lote de resíduos, pelo que será necessária a recolha periódica de amostras nas instalações do gPs, efetuar a sua caracterização e, se necessário, prever medidas de loteamento e homogeneização das misturas.
- Importa aferir a ocorrência de potenciais reações expansivas do tipo álcalis-agregados e, se necessário, efetuar as subseqüentes correções composicionais para minimizar/evitar problemas de durabilidade.

As possíveis linhas de trabalho a seguir com base no trabalho desenvolvido nesta tese de mestrado podem incluir:

- A otimização das formulações, com definição dos intervalos composicionais que originam os diversos tipos de clínquer (Portland, belítico, etc.), de modo a facilitar a transposição para uma situação industrial (ligação entre a indústria geradora dos resíduos e a cimenteira).
- A produção de argamassas e betões, à escala industrial, como forma de validação do potencial dos materiais desenvolvidos mas também para perspetivar possíveis dificuldades operacionais e correções exigidas.
- O desenvolvimento de materiais compósitos que incorporem os resíduos fibrosos (lama primária, polpa rejeitada ou não branqueada, etc.), também gerados nas empresas de celulose, nos ligantes agora formulados. Estes materiais compósitos deverão combinar elevada resistência mecânica, baixa densidade e boas propriedades térmicas e acústicas.
- O desenvolvimento de ligantes geopoliméricos a partir de alguns dos resíduos agora estudados. Nestes, a presença de espécies alcalinas não é problemática.



# *REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

---



## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. CELPA, Boletim Estatístico Indústria Papeleira Portuguesa, 2011.
2. L. Arroja, M. Louro, I. Capela Gestão integrada de resíduos em fábricas de pasta para papel em Portugal. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 2006.
3. R. Modolo, V.M.F., L.M. Machado, M. Rodrigues, I. Coelho, Construction materials as a waste management solution for cellulose sludge. Waste Management, 31 (2011) 370-377.
4. Directive on Waste 75/442/EEC. 1975, acedido em 20-04-2013 <http://ec.europa.eu/environment/waste/index.htm>
5. C. Fischer, M. Lehener, D.L. Mckinnon, Overview of the use of landfill taxes in Europe, 2012, acedido em 01-05-2013 <http://www.cri.dk/>
6. Diretiva 1999/31/CE relativa á deposição de resíduos em aterros. Jornal Oficial das Comunidades Europeias, 26 de abril de 1999.
7. M.C. Monte, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro, Waste management from pulp and paper production in the European Union. Waste Management, 29 (2009) 293-308.
8. CEPI "Confederation European Paper Industries", Sustainability Report 2011, acedido em 22-04-2013, [www.cepi.com](http://www.cepi.com)
9. C. Martínez, T. Cortes, F.A. Corpas, Recovering wastes from the paper industry: Development of ceramic materials. Fuel Processing Technology, 103 (2012) 117-124.
10. M. Sutcu, S. Akkurt, The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. Ceramics International, 35 (2009) 2625-2631.
11. EN 832:1998 Thermal Performance of Buildings-Calculation of Energy Use for Heating, 1998.

12. Energy-Efficient Buildings: Multi-Annual Roadmap and Longer Term Strategy 2010, acessado em 30-05-2013, [http://ec.europa.eu/research/industrial\\_technologies](http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies)
13. I. Demira, M.S. Baspinar, M. Orhanb, Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production. *Building and Environment*, 40 (2005) 1533-1537.
14. E. Furlani, G. Tonello, S. Maschio, E. Aneggi, D. Minichelli, S. Bruckner, E. Lucchini, Sintering and characterisation of ceramics containing paper sludge, glass cullet and different types of clayey materials. *Ceramics International*, 37 (2011) 1293-1299.
15. F. Cernec, J. Zule, A. Može, A. Ivanuš, Chemical and microbiological stability of waste sludge from paper industry intended for brick production. *Waste Management*, 23 (2005) 106-112.
16. R. Rajammaa, R.J. Ball, L.A.C. Tarelho, G.C. Allenb, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2009) 1049-1060.
17. C.B. Cheah, M. Ramli, Mechanical strength, durability and drying shrinkage of structural mortar containing HCWA as partial replacement of cement. *Construction and Building Materials*, 30 (2012) 320-329.
18. D. Ravina, Properties of fresh concrete incorporating a high volume of fly ash as partial fine sand replacement. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 30 (1997) 473-479.
19. M.L. Garcia, J. Sousa-Coutinho, Strength and durability of cement with forest waste bottom ash. *Construction and Building Materials*, 41 (2013) 897-910.
20. T.C. Esteves, R. Rajamma, D. Soares, A.S. Silva, V.M. Ferreira, J.A. Labrincha Use of biomass fly ash for mitigation of alkali-silica reaction of cement mortars. *Construction and Building Materials*, 26 (2012) 687-693.
21. Q. Zeng, K. Li, T.Fen-chong, P. Dangla, Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes. *Construction and Building Materials*, 27 (2012) 560-569.

22. J.Bijen, Benefits of slag and fly ash. *Construction and Building Materials*, 10 (1996) 309-314.
23. Y. Lin, S. Zhou, F. Li , Y. Lin, Utilization of municipal sewage sludge as additives for the production of ecocement. *Journal of Hazardous Materials*, 213 (2012) 457-465.
24. K.L. Lin, C.T. Chang, Leaching characteristics of slag from the melting treatment of municipal solid waste incinerator ash. *Journal of Hazardous Materials*, B135 (2006) 296-302.
25. K.L. Lin, K.Y. Chiang, C.Y. Lin, Hydration characteristics of waste sludge ash that is reused in ecocement clinkers. *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1074-1081.
26. S.S. Simão, *"Valorização energética de lamas resultantes do processo de produção de pasta e papel numa caldeira de leito fluidizado"*, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2011, Universidade Nova de Lisboa.
27. C.-E.T. Center, Pulp and paper sludge to energy – preliminary assessment of technologies, 2005.
28. G.A.R. Hackett, C.A. Easton, S.J.B. Duff, Composting of pulp and paper mill fly ash with wastewater treatment sludge. *Bioresource Technology*, 70 (1999) 217-224.
29. J. C.Voundi Nkana, F.M.G. Tack, M.G. Verloo, Dynamics of nutrients in tropical acid soils amended with paper pulp sludge. *Waste Management*, 17 (1999) 198-204.
30. S. Zhang, S. Wang, X. Shan, H. Mu, Influences of lignin from paper mill sludge on soil properties and metal accumulation in wheat. *Biology and Fertility of Soils*, 40 (2004) 237-242.
31. T.A. O'Brien, S.J. Herbert, A.V. Barker, Growth of corn in varying mixtures of paper mill sludge and soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33 (2007) 635-646.
32. F. Gallardo, C. Bravo, G. Briceño, M.C Diez, Use of sludge from Kraft mill wastewater treatment as improver of volcanic soils: effects on soil biological parameters. *Revista de la Ciencia del Suelo y Nutrición Vegetal*, 10 (2010) 48-61.

33. F. Gallardo, M. Cea, G.R. Tortella, M.C. Diez, Effect of pulp mill sludge on soil characteristics, microbial community and vegetal production of *Lolium Perenne*. *Journal of Environmental Manegement*, 95 (2012) S193-S198.
34. M. Jordan, E.Rodrigues, Effect of solid residues from the cellulose industry on plant growth. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 167 (2004) 351-356.
35. P. Ribeiro, A. Alburquerque, L. Quinta-Nova, V. Cavaleiroa, Recycling pulp mill sludge to improve soil fertility using GIS tools. *Resources, Conservation and Recycling*, 54 (2010) 1303-1311.
36. A. Battaglia, N. Calace, E.Nardi, B.M. Petronio, M. Pietroletti, Paper mill sludge–soil mixture: kinetic and thermodynamic tests of cadmium and lead sorption capability. *Microchemical Journal*, 75 (2003) 97-102.
37. X. He, L. Yao, Z. Liang, J. Ni, Paper sludge as a feasible soil amendment for the immobilization of Pb, *Journal of Environmental Sciences*, 22 (2010) 413-420.
38. M. Ahmaruzzaman, Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166 (2011) 36-59.
39. N. Calace, E. Nardi, B.M. Petronio, M. Pietroletti, G. Tosti, Metal ion removal from water by sorption on paper mill sludge. *Chemosphere*, 51 (2003) 797-803.
40. N. Calace, E.Nardi, B.M. Petronio, M. Pietroletti, Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environmental Pollution*, 118 (2002) 315-319.
41. ASPAPEL. Memoria de Sostenibilidad 20011, acedido em 05-01-2013 [www.aspapel.es](http://www.aspapel.es)
42. Grupo Portucel Soporcel S.A, acedido em 22-06-2013 <http://www.portucelsoporcel.com/en/index.html>
43. P.J.T. Ferreira, "*Estudos de pastas Kraft de Eucalyptus globulus: Características Estruturais e Aptidão Papeleira*", Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia- Departamento de Engenharia Química, 2000, Universidade de Coimbra.

44. M.R. de Mattos Carreiro, *"Análise Exergética e Ambiental do Processamento do Licor Negro Gerado em Fábricas de Celulose e Papel"*, Tese de Mestrado, Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal De Itajubá 2009.
45. S.J.F. Pinto, *"Valorização de resíduos da indústria da celulose na produção de agregados leves"*, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, 2005, Universidade de Aveiro.
46. Pulp and paper process solid waste, 2007: PTS Wasser - und Umwelttechnik Symposium.
47. S.N. Ghosh, *Advances in Cement Technology*. 1983.
48. Grupo FLSMIDTH, acedido em 30-07-2013, <http://www.flsmidth.com/>
49. CIMPOR PORTUGAL, acedido em 28-07-2013, [www.cimpor-portugal.pt](http://www.cimpor-portugal.pt).
50. P.C. Hewlett, *LEA's Chemistry of Cement and Concrete*, Fifth Edition. 1998.
51. Grupo SECIL, acedido em 27-07-2013, [www.secil.pt](http://www.secil.pt).
52. M.A. de la Torre, *"Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld"*, Tesis de Doctoramiento, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, 2003, Universidad de Málaga.
53. H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, Second Edition, 1997.
54. J.D. Illston, *Construction materials: their nature and behavior*, Second Edition. 2001.
55. M.S.J. Gani, *Cement and Concrete*, First Edition, 1997.
56. J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran, A new perspective on the hydration characteristics of cement phases. *Cement and Concrete Research*, 22 (1992) 689-694.
57. A.M. Neville, *Properties of Concrete*, Fifth Edition, 1995.
58. Norma Portuguesa NP 197-1 "Definições, designações, composição, classificação e especificações".

59. J. Davidovits, M. Moukwa, S.L. Sarkar, K. Luka, M.W. Grutzeck, Geopolymer cements to minimize carbon-dioxide greenhouse-warming. American Ceramic Society, 37 (1993) 82-165.
60. C.D. Popescu, M. Muntean, J.H. Sharp, Industrial trial production of low energy belite cement. Cement and Concrete Composites, 25 (2003) 689-693.
61. Normativa Europeia IPQ EN 998-2 "Specification for mortar for masonry - Part 2: Masonry mortar".
62. R.S.V.M. Paulo, *"Caracterização de Argamassas Industriais"*, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, 2006, Universidade de Aveiro.
63. B.J.S. Gonçalves, *"Formulações de argamassas controladoras de humidade ambiente"*, Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, 2011, Universidade de Aveiro.
64. L. RAIZ, Análises de rotina sobre lamas, 2013.
65. W.H. Duda, Cement Data-Book, Second Edition, 1985
66. A. Dreele, GSAS "General Structure Analysis System", 1985-2004.
67. H.M. Rietveld, A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. Journal of Applied Crystallography, 2 (1969) 65-71.
68. G.R. Meira, C. Andrade, I.J. Padaratz, C. Alonso, J.C. Borba Jr. , Chloride penetration into concrete structures in the marine atmosphere zone – Relationship between deposition of chlorides on the wet candle and chlorides accumulated into concrete. Cement & Concrete Composites, 29 (2007) 667-676.
69. B.H. Oh, S.Y. Jang, Effects of material and environmental parameters on chloride penetration profiles in concrete structures. Cement and Concrete Research, 37 (2007) 47-53.
70. K.Y. Ann, J.H. Ahn, J.S. Ryou The importance of chloride content at the concrete surface in assessing the time to corrosion of steel in concrete structures. Construction and Building Materials, 23 (2009) 239-245.



71. A. Petcherdchoo, Time dependent models of apparent diffusion coefficient and surface chloride for chloride transport in fly ash concrete. *Construction and Building Materials*, 38 (2013) 497-507.
72. A.D.S Coutinho, *Fabrico e Propriedades do Betão*, Vol. II. Lisboa, 1997.
73. SPLABOR, Equipamentos de laboratório, acedido em 17-03-2014 [www.splabor.com](http://www.splabor.com)
74. M.V. Sperling, *Biological Wastewater Treatment - Sludge Treatment and Disposal*, Vol. I, Londres, 2007.
75. EPA "United States Enviromental Protection Agency", *How Wastewater Treatment Works- The Basics*, 1998, acedido em 22-06-2013, <http://www.epa.gov/>.
76. S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel*, 105 (2013) 40-76.
77. M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (2010) 327-363.
78. H. Yildirima, M. Sumer, V. Akyüncü, E. Gürbüz Comparison on efficiency factors of F and C types of fly ashes. *Construction and Building Materials*, 25 (2011) 2939-2947.
79. S.V. Vassilev, D. B., Lars K. Andersen, Christina G. Vassileva An overview of the chemical composition of biomass Part 1. *Fuel*, 89 (2010) 913-933.
80. O. Lindqvist, B.M. Steenari, Stabilisation of bioful ashes for recycling to forest soil. *Biomass and Bioenergy*, 13 (1997) 39-50.
81. D. Vamvuka, E. Kakaras, Ash properties and environmental impact of various biomass and coal fuels and their blends. *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 570-581.
82. S. Van Loo, J. Koppejan, *The Handbook of biomass combustion Cofiring*, 2008.
83. J.L. Tobón, Adaptation of Bogue's Equations to mineralogical estimate of the clinker for a colombian cement factory. *Dyna*, 74 (2007) 53-60.

84. N.A. Madloul, R. Saidur, M.S. Hossain,, N.A. Rahim, A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 2042-2060.
85. J.C. Carrete, A.V. Bloda, *Prontuario Del Cemento*, Quinta Edición, Barcelona, 1983.
86. A.C. Lynn, R. Reitherman, *Building Integration Solutions*, 2011.
87. . Taylor, H.F.W., *Cement Chemistry*, Second Edition. 1997.
88. A.M. Barros, J.A.S. Tenorio, D.C.R. Espinosa, Chloride influence on the incorporation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and NiO in clinker: a laboratory evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, B93 (2002) 221-232.
89. ASTM C150-97 "Standard Specification for Portland Cement".
90. D. V. Ribeiro, A.M.S. Silva, J. A. Labrincha, M. R. Morelli, Study of alkali-silica reactions associated with the use of red mud in plastering mortars. *Cerâmica*, 58 (2012) 90-98.
91. A. Martins, *"Estudo da Influência da Dosagem de Cimento no Desempenho de Argamassas de reboco"*, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2008.
92. B. Mendoça, *"Estudo do Desempenho das Argamassas Hidráulicas- Influência do ligante"*, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2007.
93. C. Agostinho, *"Estudo da Evolução do Desempenho no Tempo de Argamassas de Cal Aérea"*, Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2008.
94. T.D. Gonçalves, J.D. Rodrigues, *Argamassas de Revestimento para Paredes Afetadas por Cristalização de Sais Solúveis: Influência do substrato. . APFAC "Associação Portuguesa dos Fabricantes de Argamassas e ETICS"*, 2010.
95. N.D. Posser, *"Proporcionamento De Argamassas Para Reboco de Recuperação"*, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2004.

***ANEXOS***

---



## ANEXOS

Anexo A: Composição química das formulações em cru testadas (% em peso).

| <b>FORMULAÇÕES</b> | <b>Na<sub>2</sub>O<br/>(%p/p)</b> | <b>MgO<br/>(%p/p)</b> | <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><br/>(%p/p)</b> | <b>SiO<sub>2</sub><br/>(%p/p)</b> | <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><br/>(%p/p)</b> | <b>SO<sub>3</sub><br/>(%p/p)</b> | <b>K<sub>2</sub>O<br/>(%p/p)</b> | <b>CaO<br/>(%p/p)</b> | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><br/>(%p/p)</b> | <b>TiO<sub>2</sub><br/>(%p/p)</b> | <b>PR<br/>(%p/p)</b> |
|--------------------|-----------------------------------|-----------------------|---|-----------------------------------|--|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|---|-----------------------------------|----------------------|
| <b>1</b>           | 0,29                              | 1,48                  | 3,18  | 15,80                             | 0,86   | 1,41                             | 1,43                             | 47,64                 | 1,27  | 0,22                              | 30,77                |
| <b>2</b>           | 0,74                              | 2,00                  | 5,03  | 18,38                             | 1,06   | 2,14                             | 1,42                             | 43,87                 | 2,00  | 0,35                              | 24,06                |
| <b>3</b>           | 1,21                              | 1,94                  | 4,85  | 21,54                             | 1,29   | 2,70                             | 2,17                             | 30,83                 | 1,92  | 0,33                              | 31,04                |
| <b>4</b>           | 1,19                              | 1,43                  | 3,00  | 13,34                             | 0,94   | 1,62                             | 1,34                             | 40,02                 | 1,19  | 0,20                              | 34,32                |
| <b>5</b>           | 1,17                              | 1,30                  | 2,54  | 11,28                             | 0,89   | 1,42                             | 1,14                             | 43,35                 | 1,01  | 0,17                              | 35,78                |
| <b>6</b>           | 1,21                              | 1,02                  | 3,52  | 13,25                             | 0,82   | 1,27                             | 1,24                             | 40,56                 | 2,21  | 0,19                              | 32,59                |
| <b>7</b>           | 1,11                              | 1,39                  | 2,88  | 12,49                             | 1,15   | 2,13                             | 1,27                             | 35,81                 | 1,14  | 0,19                              | 41,48                |
| <b>8</b>           | 1,13                              | 1,22                  | 2,25  | 9,84                              | 0,94   | 1,53                             | 1,00                             | 42,00                 | 0,89  | 0,15                              | 39,82                |
| <b>9</b>           | 1,14                              | 1,34                  | 3,56  | 11,89                             | 1,01   | 1,74                             | 1,20                             | 38,01                 | 2,01  | 0,18                              | 37,84                |
| <b>10</b>          | 1,13                              | 1,22                  | 2,28  | 9,96                              | 0,95   | 1,56                             | 1,01                             | 41,70                 | 0,90  | 0,15                              | 39,22                |
| <b>11</b>          | 1,11                              | 1,10                  | 1,83  | 7,91                              | 0,92   | 1,42                             | 0,81                             | 42,94                 | 0,73  | 0,12                              | 41,20                |

**Anexo B: PATRÕES DA ANÁLISE MINERALÓGICA DOS CLÍNQUERES.**➤ Silicato bicálcico/Belite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ):**Crystallographic parameters**

|                     |            |
|---------------------|------------|
| Crystal system:     | Monoclinic |
| Space group:        | P21/n      |
| Space group number: | 14         |

|            |         |
|------------|---------|
| a (Å):     | 9,3100  |
| b (Å):     | 6,7565  |
| c (Å):     | 5,5059  |
| Alpha (°): | 90,0000 |
| Beta (°):  | 94,4600 |
| Gamma (°): | 90,0000 |

|  |        |
|--|--------|
| Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):           | 3,31   |
| Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):             | 3,28   |
| Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ): | 345,29 |
| Z:   | 4,00   |

|      |   |
|------|---|
| RIR: | - |
|------|---|

**Subfiles and Quality**

|           |   |
|-----------|---|
| Subfiles: | Inorganic<br>Mineral<br>Cement and Hydration Product<br>Common Phase<br>Forensic<br>NBS pattern |
| Quality:  | Star (S)  |

**Comments**

|                     |   |
|---------------------|---|
| Color:              | Colorless   |
| General comments:   | Optical data on specimen from Larne, Ireland, UK.   |
| Sample preparation: | The sample was prepared by heating $\text{CaCO}_3$ and $\text{SiO}_2$ with 0.5% $\text{B}_2\text{O}_3$ at 900 C for 20 minutes, raised to 1450 C over 45 minutes, heated for 20 minutes and air quenched.                           |
| Analysis:           | Chemical analysis (wt.%): $\text{SiO}_2$ 34.56, CaO 64.24, minor $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SO}_3$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ .       |
| Optical data:       | A=1.707, B=1.715, Q=1.730, Sign=+, 2V=40(15)°   |
| Additional pattern: | To replace 9-351 and 24-37 and validated by calculated pattern 29-371.<br>See ICSD 16616 (PDF 72-1130); ICSD 24640 (PDF 73-2091); ICSD 963 (PDF 70-388); ICSD 39110 (PDF 77-409); ICSD 79550 (PDF 83-460); ICSD 79551 (PDF 83-461). |
| Temperature:        | Pattern taken at 25 C.  |

## References

Primary reference:

*Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 19, 29, (1982)*

Optical data:

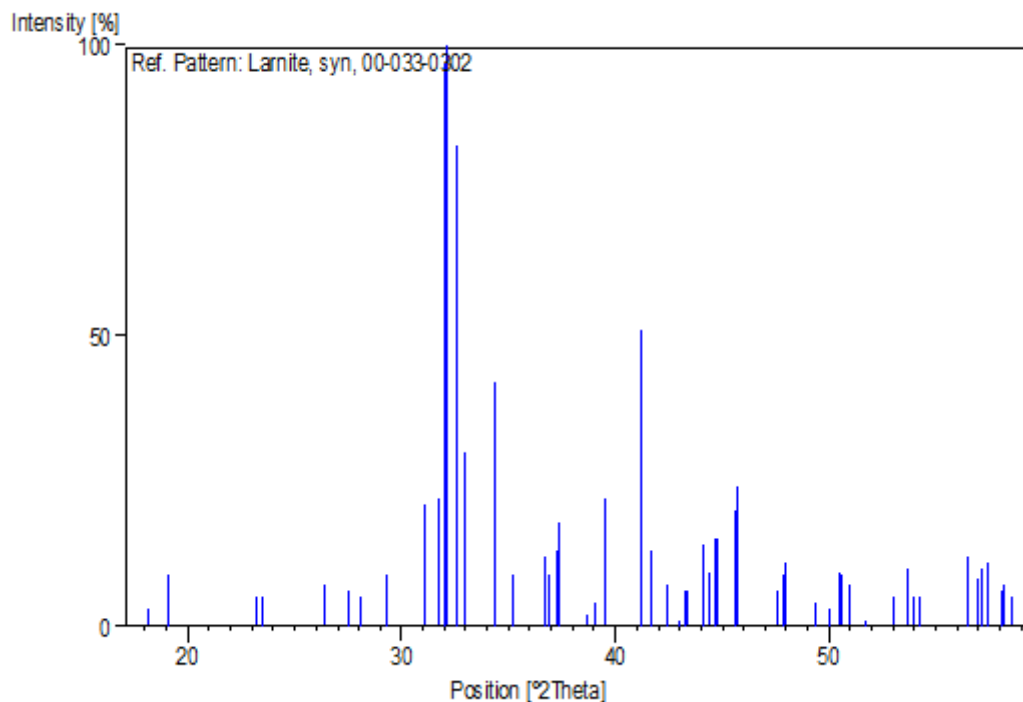
Winchell, H., *Elements of Optical Mineralogy*, 2, 504, (1951)

## Peak list

| No. | h  | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|----|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | -1 | 0 | 1 | 4,89200 | 18,119      | 3,0   |
| 2   | 2  | 0 | 0 | 4,64100 | 19,108      | 9,0   |
| 3   | 2  | 1 | 0 | 3,82400 | 23,242      | 5,0   |
| 4   | 1  | 1 | 1 | 3,78600 | 23,479      | 5,0   |
| 5   | 0  | 2 | 0 | 3,37800 | 26,363      | 7,0   |
| 6   | -2 | 1 | 1 | 3,24100 | 27,499      | 6,0   |
| 7   | 1  | 2 | 0 | 3,17600 | 28,073      | 5,0   |
| 8   | 2  | 1 | 1 | 3,04900 | 29,268      | 9,0   |
| 9   | 0  | 2 | 1 | 2,87700 | 31,060      | 21,0  |
| 10  | 3  | 1 | 0 | 2,81400 | 31,774      | 22,0  |
| 11  | -3 | 0 | 1 | 2,79000 | 32,054      | 97,0  |
| 12  | -1 | 2 | 1 | 2,78300 | 32,137      | 100,0 |
| 13  | 0  | 0 | 2 | 2,74500 | 32,594      | 83,0  |
| 14  | 1  | 2 | 1 | 2,71800 | 32,927      | 30,0  |
| 15  | 3  | 0 | 1 | 2,61000 | 34,331      | 42,0  |
| 16  | 0  | 1 | 2 | 2,54500 | 35,236      | 9,0   |
| 17  | -2 | 0 | 2 | 2,44800 | 36,681      | 12,0  |
| 18  | 3  | 1 | 1 | 2,43300 | 36,915      | 9,0   |
| 19  | 1  | 1 | 2 | 2,41000 | 37,281      | 13,0  |
| 20  | 2  | 2 | 1 | 2,40300 | 37,393      | 18,0  |
| 21  | 4  | 0 | 0 | 2,32300 | 38,731      | 2,0   |
| 22  | -2 | 1 | 2 | 2,30100 | 39,117      | 4,0   |
| 23  | 3  | 2 | 0 | 2,28100 | 39,474      | 22,0  |
| 24  | 1  | 3 | 0 | 2,18900 | 41,207      | 51,0  |
| 25  | 2  | 1 | 2 | 2,16500 | 41,685      | 13,0  |
| 26  | 0  | 2 | 2 | 2,12900 | 42,423      | 7,0   |
| 27  | -1 | 2 | 2 | 2,10300 | 42,974      | 1,0   |
| 28  | -4 | 1 | 1 | 2,09100 | 43,233      | 6,0   |
| 29  | 0  | 3 | 1 | 2,08300 | 43,407      | 6,0   |
| 30  | 1  | 2 | 2 | 2,05000 | 44,142      | 14,0  |
| 31  | -3 | 1 | 2 | 2,03700 | 44,439      | 9,0   |
| 32  | 2  | 3 | 0 | 2,02700 | 44,670      | 15,0  |
| 33  | 1  | 3 | 1 | 2,02000 | 44,833      | 15,0  |
| 34  | 4  | 1 | 1 | 1,98700 | 45,619      | 20,0  |
| 35  | -2 | 2 | 2 | 1,98200 | 45,741      | 24,0  |
| 36  | 4  | 2 | 0 | 1,91150 | 47,529      | 6,0   |
| 37  | 3  | 1 | 2 | 1,89790 | 47,891      | 9,0   |
| 38  | 2  | 2 | 2 | 1,89350 | 48,010      | 11,0  |
| 39  | -4 | 0 | 2 | 1,84410 | 49,380      | 4,0   |
| 40  | 3  | 3 | 0 | 1,82100 | 50,049      | 3,0   |
| 41  | -3 | 2 | 2 | 1,80510 | 50,521      | 9,0   |
| 42  | -5 | 0 | 1 | 1,80180 | 50,620      | 9,0   |
| 43  | 5  | 1 | 0 | 1,78990 | 50,981      | 7,0   |
| 44  | 0  | 1 | 3 | 1,76570 | 51,731      | 1,0   |
| 45  | -1 | 3 | 2 | 1,72700 | 52,979      | 5,0   |
| 46  | 3  | 2 | 2 | 1,70670 | 53,659      | 10,0  |
| 47  | 1  | 3 | 2 | 1,69640 | 54,011      | 5,0   |
| 48  | 0  | 4 | 0 | 1,68890 | 54,271      | 5,0   |
| 49  | 5  | 2 | 0 | 1,62820 | 56,471      | 12,0  |
| 50  | 0  | 4 | 1 | 1,61460 | 56,990      | 8,0   |
| 51  | 2  | 1 | 3 | 1,61100 | 57,129      | 10,0  |

|    |    |   |   |         |        |      |
|----|----|---|---|---------|--------|------|
| 52 | 2  | 3 | 2 | 1,60400 | 57,402 | 11,0 |
| 53 | 2  | 4 | 0 | 1,58740 | 58,059 | 6,0  |
| 54 | 1  | 4 | 1 | 1,58390 | 58,199 | 7,0  |
| 55 | -4 | 3 | 1 | 1,57380 | 58,609 | 5,0  |

### **Stick Pattern**



- Silicato tricálcico/Alite ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ):

### **Name and formula**

|                    |                                  |
|--------------------|----------------------------------|
| Reference code:    | 00-049-0442                      |
| PDF index name:    | Calcium Silicate                 |
| Empirical formula: | $\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$ |
| Chemical formula:  | $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$        |

### **Crystallographic parameters**

|                     |            |
|---------------------|------------|
| Crystal system:     | Monoclinic |
| Space group:        | Cm         |
| Space group number: | 8          |
| a (Å):              | 12,2085    |
| b (Å):              | 7,0943     |
| c (Å):              | 9,3071     |
| Alpha (°):          | 90,0000    |
| Beta (°):           | 116,1580   |



Gamma (°): 90,0000

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 723,54

RIR: -

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Cement and Hydration Product  
Ceramic  
Quality: Star (S)

### **Comments**

General comments: Cell parameters generated by least squares refinement.  
Sample source: Alite crystals were extracted from a nodule of cement clinker provided by Dr. Walter Gutteridge, British Cement Association, Wexhem Springs, UK.  
Additional pattern: To replace 42-551.  
See ICSD 81100 (PDF 86-402).  
Unit cell: Reference reports: a=12.2078(10), b=7.0930(6), c=9.3062(9), b=116.115(6).

### **References**

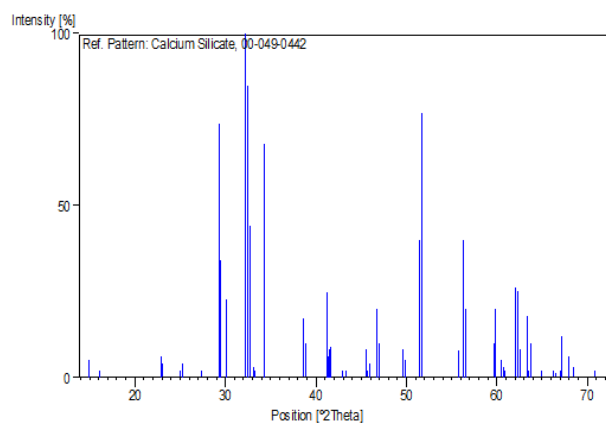
Primary reference: Mumme, W., *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, **1995**, 145, (1995)

### **Peak list**

| No. | h  | k  | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%]  |       |
|-----|----|----|---|-------|-------------|--------|-------|
|     | 1  | 1  | 1 | 0     | 5,95600     | 14,862 | 5,0   |
|     | 2  | 2  | 0 | -1    | 5,94100     | 14,900 | 2,0   |
|     | 3  | 1  | 1 | -1    | 5,51400     | 16,061 | 2,0   |
|     | 4  | 1  | 1 | -2    | 3,88700     | 22,860 | 6,0   |
|     | 5  | 2  | 0 | 1     | 3,86700     | 22,980 | 4,0   |
|     | 6  | 0  | 2 | 0     | 3,54800     | 25,078 | 2,0   |
|     | 7  | 3  | 1 | -1    | 3,53100     | 25,201 | 4,0   |
|     | 8  | 3  | 1 | 0     | 3,24800     | 27,438 | 2,0   |
|     | 9  | 2  | 2 | -1    | 3,04600     | 29,297 | 74,0  |
|     | 10 | 4  | 0 | -1    | 3,02900     | 29,465 | 34,0  |
|     | 11 | 4  | 0 | -2    | 2,96800     | 30,085 | 23,0  |
|     | 12 | 0  | 0 | 3     | 2,78400     | 32,125 | 100,0 |
|     | 13 | 2  | 2 | -2    | 2,75600     | 32,461 | 85,0  |
|     | 14 | 4  | 0 | 0     | 2,73900     | 32,668 | 44,0  |
|     | 15 | -3 | 1 | 3     | 2,70100     | 33,140 | 3,0   |
|     | 16 | 3  | 1 | 1     | 2,69100     | 33,267 | 2,0   |
|     | 17 | 2  | 2 | 1     | 2,61400     | 34,277 | 68,0  |
|     | 18 | 4  | 0 | -3    | 2,61200     | 34,304 | 30,0  |
|     | 19 | 2  | 2 | -3    | 2,33200     | 38,576 | 17,0  |
|     | 20 | 1  | 1 | 3     | 2,31800     | 38,818 | 10,0  |
|     | 21 | 4  | 0 | -4    | 2,19000     | 41,187 | 25,0  |
|     | 22 | 2  | 2 | 2     | 2,18900     | 41,207 | 25,0  |
|     | 23 | 3  | 1 | 2     | 2,18200     | 41,345 | 6,0   |
|     | 24 | 1  | 3 | 1     | 2,17600     | 41,464 | 8,0   |
|     | 25 | 5  | 1 | -3    | 2,16900     | 41,604 | 9,0   |
|     | 26 | 4  | 2 | 0     | 2,16800     | 41,624 | 8,0   |
|     | 27 | 4  | 2 | -3    | 2,10300     | 42,974 | 2,0   |

|    |   |   |    |         |        |      |
|----|---|---|----|---------|--------|------|
| 28 | 0 | 0 | 4  | 2,08900 | 43,276 | 2,0  |
| 29 | 3 | 3 | -2 | 1,98700 | 45,619 | 8,0  |
| 30 | 3 | 3 | 0  | 1,98500 | 45,668 | 2,0  |
| 31 | 6 | 0 | -1 | 1,97500 | 45,912 | 4,0  |
| 32 | 2 | 2 | -4 | 1,94300 | 46,713 | 20,0 |
| 33 | 4 | 0 | 2  | 1,93300 | 46,969 | 10,0 |
| 34 | 3 | 3 | -3 | 1,83800 | 49,555 | 8,0  |
| 35 | 4 | 0 | -5 | 1,82900 | 49,816 | 2,0  |
| 36 | 2 | 2 | 3  | 1,82700 | 49,874 | 5,0  |
| 37 | 6 | 0 | 0  | 1,82600 | 49,903 | 4,0  |
| 38 | 0 | 4 | 0  | 1,77400 | 51,471 | 40,0 |
| 39 | 6 | 2 | -2 | 1,76500 | 51,753 | 77,0 |
| 40 | 3 | 3 | 2  | 1,64700 | 55,770 | 8,0  |
| 41 | 6 | 0 | -5 | 1,64600 | 55,807 | 4,0  |
| 42 | 2 | 2 | -5 | 1,63400 | 56,253 | 40,0 |
| 43 | 4 | 0 | 3  | 1,62700 | 56,517 | 20,0 |
| 44 | 4 | 0 | -6 | 1,54700 | 59,726 | 10,0 |
| 45 | 2 | 2 | 4  | 1,54400 | 59,854 | 20,0 |
| 46 | 4 | 4 | -1 | 1,53000 | 60,459 | 5,0  |
| 47 | 8 | 0 | -3 | 1,52400 | 60,722 | 3,0  |
| 48 | 4 | 4 | -2 | 1,52200 | 60,810 | 2,0  |
| 49 | 0 | 4 | 3  | 1,49600 | 61,982 | 26,0 |
| 50 | 6 | 2 | -5 | 1,49300 | 62,121 | 26,0 |
| 51 | 4 | 4 | 0  | 1,48900 | 62,306 | 16,0 |
| 52 | 6 | 2 | 1  | 1,48800 | 62,353 | 25,0 |
| 53 | 8 | 0 | -4 | 1,48400 | 62,540 | 8,0  |
| 54 | 4 | 4 | -3 | 1,46700 | 63,348 | 18,0 |
| 55 | 3 | 3 | -5 | 1,46300 | 63,541 | 2,0  |
| 56 | 8 | 0 | -1 | 1,45800 | 63,785 | 10,0 |
| 57 | 1 | 1 | -6 | 1,43400 | 64,982 | 2,0  |
| 58 | 4 | 4 | 1  | 1,40900 | 66,282 | 2,0  |
| 59 | 8 | 0 | -5 | 1,40600 | 66,442 | 1,0  |
| 60 | 2 | 2 | -6 | 1,39600 | 66,980 | 2,0  |
| 61 | 0 | 0 | 6  | 1,39200 | 67,198 | 12,0 |
| 62 | 4 | 4 | -4 | 1,37800 | 67,973 | 6,0  |
| 63 | 8 | 0 | 0  | 1,37000 | 68,425 | 3,0  |
| 64 | 2 | 2 | 5  | 1,32800 | 70,907 | 2,0  |
| 65 | 4 | 4 | 2  | 1,30700 | 72,224 | 4,   |

### Stick Pattern



- *Aluminato tricálcico* ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ):

### **Name and formula**

|                    |                                    |
|--------------------|------------------------------------|
| Reference code:    | 00-032-0148                        |
| PDF index name:    | Calcium Aluminum Oxide             |
| Empirical formula: | $\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{O}_6$ |
| Chemical formula:  | $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ |

### **Crystallographic parameters**

|   |            |
|---|------------|
| Crystal system:                         | Monoclinic |
| a (Å):                                  | 10,8569    |
| b (Å):                                  | 10,8640    |
| c (Å):                                  | 15,1344    |
| Alpha (°):                              | 90,0000    |
| Beta (°):                               | 90,2800    |
| Gamma (°):                              | 90,0000    |
| Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): | 1785,07    |
| RIR:                                    | -          |

### **Subfiles and Quality**

|           |  |
|-----------|--|
| Subfiles: | Inorganic<br>Cement and Hydration Product<br>Corrosion<br>Superconducting Material |
| Quality:  | Indexed (I)  |

### **Comments**

|                   |  |
|-------------------|--|
| General comments: | Contains ~5.9% $\text{Na}_2\text{O}$ . |
|-------------------|--|

### **References**

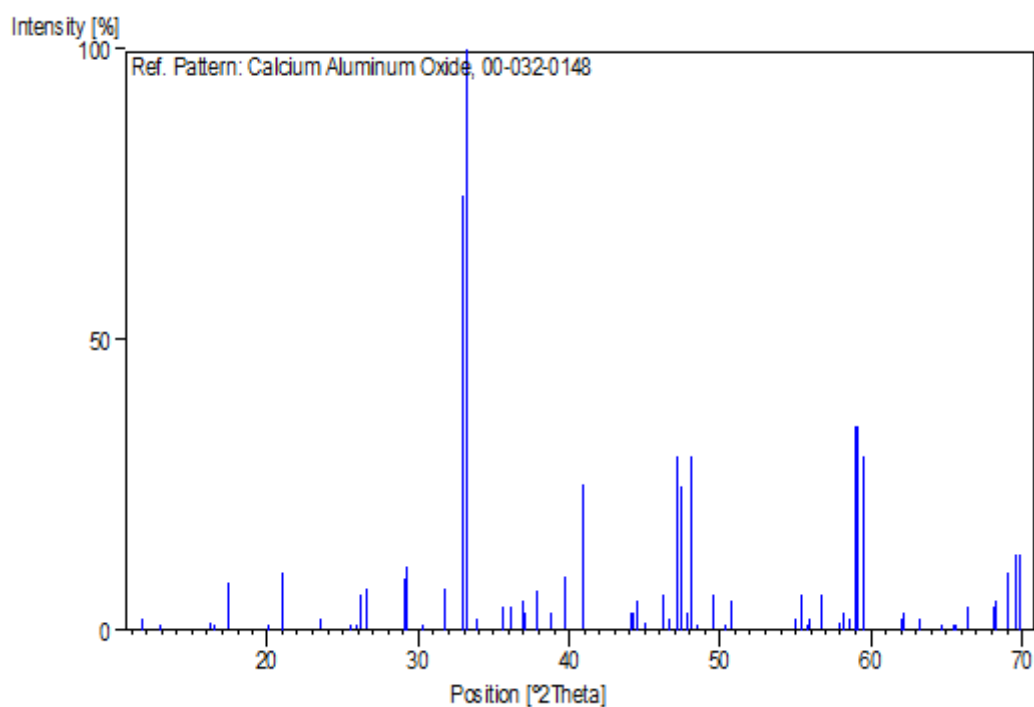
|                    |   |
|--------------------|---|
| Primary reference: | Lee, F., Glasser., <i>J. Appl. Crystallogr.</i> , <b>12</b> , 407, (1979) |
|--------------------|---|

**Peak list**

| No. | h  | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|----|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 0  | 0 | 2 | 7,60000 | 11,634      | 2,0   |
| 2   | -1 | 1 | 1 | 6,87000 | 12,876      | 1,0   |
| 3   | 0  | 2 | 0 | 5,44000 | 16,281      | 1,0   |
| 4   | 1  | 1 | 2 | 5,39000 | 16,433      | 1,0   |
| 5   | 0  | 2 | 1 | 5,11000 | 17,340      | 8,0   |
| 6   | -2 | 0 | 2 | 4,41700 | 20,087      | 1,0   |
| 7   | -1 | 1 | 3 | 4,22400 | 21,015      | 10,0  |
| 8   | 0  | 0 | 4 | 3,78800 | 23,466      | 2,0   |
| 9   | 2  | 1 | 3 | 3,48800 | 25,517      | 1,0   |
| 10  | 3  | 1 | 0 | 3,43300 | 25,933      | 1,0   |
| 11  | -1 | 1 | 4 | 3,39500 | 26,228      | 6,0   |
| 12  | 3  | 1 | 1 | 3,34500 | 26,628      | 7,0   |
| 13  | -2 | 2 | 3 | 3,06400 | 29,121      | 9,0   |
| 14  | 2  | 2 | 3 | 3,05200 | 29,238      | 11,0  |
| 15  | 3  | 2 | 1 | 2,95200 | 30,252      | 1,0   |
| 16  | -1 | 1 | 5 | 2,81700 | 31,739      | 7,0   |
| 17  | 0  | 4 | 0 | 2,71600 | 32,952      | 75,0  |
| 18  | -2 | 2 | 4 | 2,69800 | 33,178      | 100,0 |
| 19  | 2  | 2 | 4 | 2,69400 | 33,229      | 95,0  |
| 20  | 0  | 2 | 5 | 2,64500 | 33,863      | 2,0   |
| 21  | 0  | 0 | 6 | 2,52000 | 35,598      | 4,0   |
| 22  | -1 | 4 | 2 | 2,48900 | 36,056      | 4,0   |
| 23  | 2  | 4 | 0 | 2,43400 | 36,900      | 5,0   |
| 24  | 3  | 3 | 2 | 2,42400 | 37,058      | 3,0   |
| 25  | 2  | 2 | 5 | 2,37500 | 37,851      | 7,0   |
| 26  | 3  | 0 | 5 | 2,31600 | 38,853      | 3,0   |
| 27  | -1 | 3 | 5 | 2,27200 | 39,637      | 9,0   |
| 28  | 0  | 4 | 4 | 2,20600 | 40,875      | 25,0  |
| 29  | -5 | 1 | 2 | 2,05200 | 44,097      | 3,0   |
| 30  | 1  | 5 | 2 | 2,04900 | 44,165      | 3,0   |
| 31  | -1 | 3 | 6 | 2,03400 | 44,508      | 5,0   |
| 32  | 0  | 2 | 7 | 2,00800 | 45,116      | 1,0   |
| 33  | -5 | 1 | 3 | 1,96500 | 46,159      | 6,0   |
| 34  | 5  | 2 | 2 | 1,94700 | 46,611      | 2,0   |
| 35  | 3  | 2 | 6 | 1,92600 | 47,150      | 30,0  |
| 36  | 4  | 4 | 0 | 1,91500 | 47,437      | 25,0  |
| 37  | -4 | 2 | 5 | 1,90000 | 47,835      | 3,0   |
| 38  | 0  | 0 | 8 | 1,89200 | 48,050      | 30,0  |
| 39  | -2 | 5 | 3 | 1,87400 | 48,541      | 1,0   |
| 40  | 1  | 1 | 8 | 1,83600 | 49,613      | 6,0   |
| 41  | -5 | 3 | 2 | 1,81000 | 50,375      | 1,0   |
| 42  | -4 | 4 | 3 | 1,79620 | 50,789      | 5,0   |
| 43  | 1  | 4 | 7 | 1,67040 | 54,922      | 2,0   |
| 44  | 5  | 3 | 4 | 1,66770 | 55,019      | 2,0   |
| 45  | -1 | 3 | 8 | 1,65860 | 55,346      | 6,0   |
| 46  | 0  | 5 | 6 | 1,64680 | 55,777      | 1,0   |
| 47  | 5  | 0 | 6 | 1,64210 | 55,951      | 2,0   |
| 48  | 5  | 1 | 6 | 1,62310 | 56,665      | 6,0   |
| 49  | -1 | 2 | 9 | 1,58990 | 57,959      | 1,0   |
| 50  | -3 | 6 | 2 | 1,58410 | 58,191      | 3,0   |
| 51  | -2 | 5 | 6 | 1,57640 | 58,503      | 2,0   |
| 52  | -6 | 2 | 4 | 1,56580 | 58,938      | 35,0  |
| 53  | 2  | 6 | 4 | 1,56200 | 59,096      | 35,0  |
| 54  | 0  | 7 | 0 | 1,55200 | 59,515      | 30,0  |
| 55  | 5  | 3 | 6 | 1,49520 | 62,019      | 2,0   |
| 56  | 7  | 2 | 0 | 1,49160 | 62,186      | 3,0   |

|    |    |   |   |         |        |      |
|----|----|---|---|---------|--------|------|
| 57 | 1  | 7 | 3 | 1,46940 | 63,233 | 2,0  |
| 58 | -4 | 4 | 7 | 1,43960 | 64,699 | 1,0  |
| 59 | -1 | 7 | 4 | 1,42380 | 65,506 | 1,0  |
| 60 | -6 | 2 | 6 | 1,42230 | 65,584 | 1,0  |
| 61 | -3 | 3 | 9 | 1,40760 | 66,356 | 4,0  |
| 62 | -7 | 3 | 3 | 1,37440 | 68,176 | 4,0  |
| 63 | 6  | 1 | 7 | 1,37270 | 68,272 | 5,0  |
| 64 | 8  | 0 | 0 | 1,35750 | 69,144 | 10,0 |
| 65 | -4 | 4 | 8 | 1,34880 | 69,654 | 13,0 |
| 66 | -2 | 6 | 7 | 1,34590 | 69,826 | 13,0 |

### Stick Pattern



➤ *Ferrite*  $Ca_2(Al,Fe^{3+})_2O_5$ :

### Name and formula

Reference code: 00-030-0226  
 Mineral name: Brownmillerite, syn  
 PDF index name: Calcium Aluminum Iron Oxide  
 Empirical formula:  $Al_2Ca_2O_5$   
 Chemical formula:  $Ca_2 (Al, Fe_{+3})_2O_5$

### Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic  
 Space group: Pcmn  
 Space group number: 62

a (Å): 5,5672  
 b (Å): 14,5210  
 c (Å): 5,3490  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3,73  
 Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 3,72  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 432,42  
 Z: 4,00

RIR: 1,32

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Cement and Hydration Product  
 Corrosion  
 Common Phase  
 Educational pattern  
 NBS pattern  
 Quality: Star (S)

### **Comments**

Color: Dark brown  
 Sample source: The sample was prepared by the Portland Cement Association. This phase is a component of Portland Cement and is known as C<sub>4</sub>AF. Al:Fe=1:1.  
 Structure: Srebrodol'skite is the Fe analogue.  
 Optical data: A=1.96, B=2.01, Q=2.04, Sign=-, 2V=75°  
 Additional pattern: To replace 10-32, 11-124 and 16-410. See ICSD 9197 (PDF 71-667).

### **References**

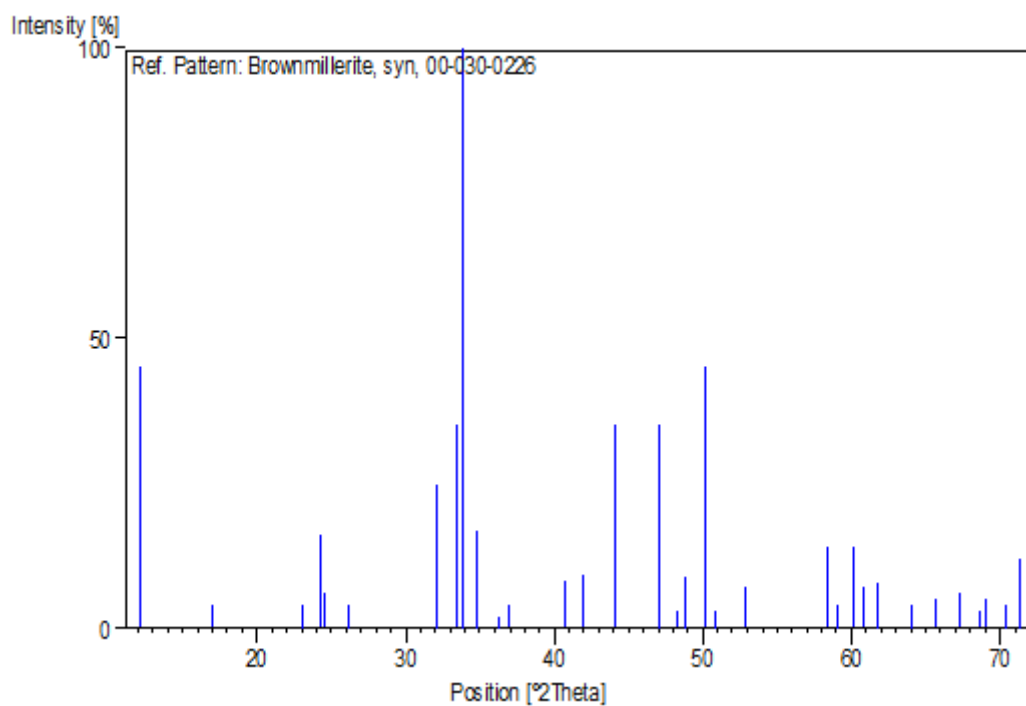
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 16, 28, (1979)*  
 Optical data: Winchell, A., Winchell, H., *Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub.*, (1964)

### **Peak list**

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 0 | 2 | 0 | 7,25000 | 12,198      | 45,0  |
| 2   | 1 | 1 | 0 | 5,19300 | 17,061      | 4,0   |
| 3   | 1 | 0 | 1 | 3,85900 | 23,028      | 4,0   |
| 4   | 1 | 3 | 0 | 3,65400 | 24,340      | 16,0  |
| 5   | 0 | 4 | 0 | 3,62900 | 24,510      | 6,0   |
| 6   | 1 | 2 | 1 | 3,40600 | 26,142      | 4,0   |
| 7   | 2 | 0 | 0 | 2,78400 | 32,125      | 25,0  |
| 8   | 0 | 0 | 2 | 2,67300 | 33,498      | 35,0  |
| 9   | 1 | 4 | 1 | 2,64400 | 33,876      | 100,0 |

|    |   |    |   |         |        |      |
|----|---|----|---|---------|--------|------|
| 10 | 1 | 5  | 0 | 2,57600 | 34,799 | 17,0 |
| 11 | 2 | 0  | 1 | 2,47200 | 36,313 | 2,0  |
| 12 | 2 | 1  | 1 | 2,43400 | 36,900 | 4,0  |
| 13 | 2 | 4  | 0 | 2,21000 | 40,798 | 8,0  |
| 14 | 0 | 4  | 2 | 2,15500 | 41,887 | 9,0  |
| 15 | 1 | 6  | 1 | 2,05100 | 44,119 | 35,0 |
| 16 | 2 | 0  | 2 | 1,92830 | 47,090 | 35,0 |
| 17 | 2 | 5  | 1 | 1,88130 | 48,341 | 3,0  |
| 18 | 2 | 2  | 2 | 1,86320 | 48,841 | 9,0  |
| 19 | 0 | 8  | 0 | 1,81490 | 50,229 | 45,0 |
| 20 | 0 | 6  | 2 | 1,79520 | 50,819 | 3,0  |
| 21 | 3 | 3  | 0 | 1,73270 | 52,791 | 7,0  |
| 22 | 3 | 4  | 1 | 1,57840 | 58,422 | 14,0 |
| 23 | 3 | 5  | 0 | 1,56380 | 59,021 | 4,0  |
| 24 | 1 | 4  | 3 | 1,53800 | 60,112 | 14,0 |
| 25 | 2 | 8  | 0 | 1,52020 | 60,890 | 7,0  |
| 26 | 2 | 0  | 3 | 1,50130 | 61,740 | 8,0  |
| 27 | 0 | 10 | 0 | 1,45240 | 64,060 | 4,0  |
| 28 | 3 | 6  | 1 | 1,41970 | 65,719 | 5,0  |
| 29 | 1 | 6  | 3 | 1,39010 | 67,302 | 6,0  |
| 30 | 4 | 2  | 0 | 1,36690 | 68,602 | 3,0  |
| 31 | 1 | 10 | 1 | 1,35880 | 69,068 | 5,0  |
| 32 | 0 | 0  | 4 | 1,33730 | 70,341 | 4,0  |
| 33 | 2 | 8  | 2 | 1,32150 | 71,309 | 12,0 |

### Stick Pattern



➤ *Óxido de cálcio/Lime (CaO):***Name and formula**

|                    |               |
|--------------------|---------------|
| Reference code:    | 00-037-1497   |
| Mineral name:      | Lime, syn     |
| Common name:       | calcia        |
| PDF index name:    | Calcium Oxide |
| Empirical formula: | CaO           |
| Chemical formula:  | CaO           |

**Crystallographic parameters**

|  |         |
|--|---------|
| Crystal system:                                    | Cubic   |
| Space group:                                       | Fm-3m   |
| Space group number:                                | 225     |
| a (Å):   | 4,8106  |
| b (Å):   | 4,8106  |
| c (Å):   | 4,8106  |
| Alpha (°):   | 90,0000 |
| Beta (°):  | 90,0000 |
| Gamma (°):   | 90,0000 |
| Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ): | 111,33  |
| Z:   | 4,00    |
| RIR:   | -       |

**Subfiles and Quality**

|           |   |
|-----------|---|
| Subfiles: | Inorganic<br>Mineral<br>Alloy, metal or intermetallic<br>Cement and Hydration Product<br>Common Phase<br>Educational pattern<br>Forensic<br>NBS pattern<br>Pharmaceutical<br>Superconducting Material |
| Quality:  | Star (S)  |

**Comments**

|                   |  |
|-------------------|--|
| Color:            | Colorless  |
| General comments: | References to earlier patterns will be found in reference 4.<br>Pattern reviewed by K. Martin and G. McCarthy, North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> (1990). Excepte for the (220) reflection, there is good agreement with experimental and calculated patterns. The experimental pattern had I(220)=245; the calculated value is I(220)=49. |



Sample preparation: The sample was prepared from calcium hydroxide obtained from Fisher Scientific Co., Fair Lawn, New Jersey, USA, by heating it to 925° overnight. It was kept under a stream of dry N<sub>2</sub> during data collection.

Structure: The structure was determined by Oftedal (1).

Additional pattern: To replace 4-777 (2).  
See ICSD 75785 (PDF 82-1690).

Temperature: The mean temperature of data collection was 25.3°.

## **References**

Primary reference: McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C., *Powder Diffraction*, **1**, 266, (1986)

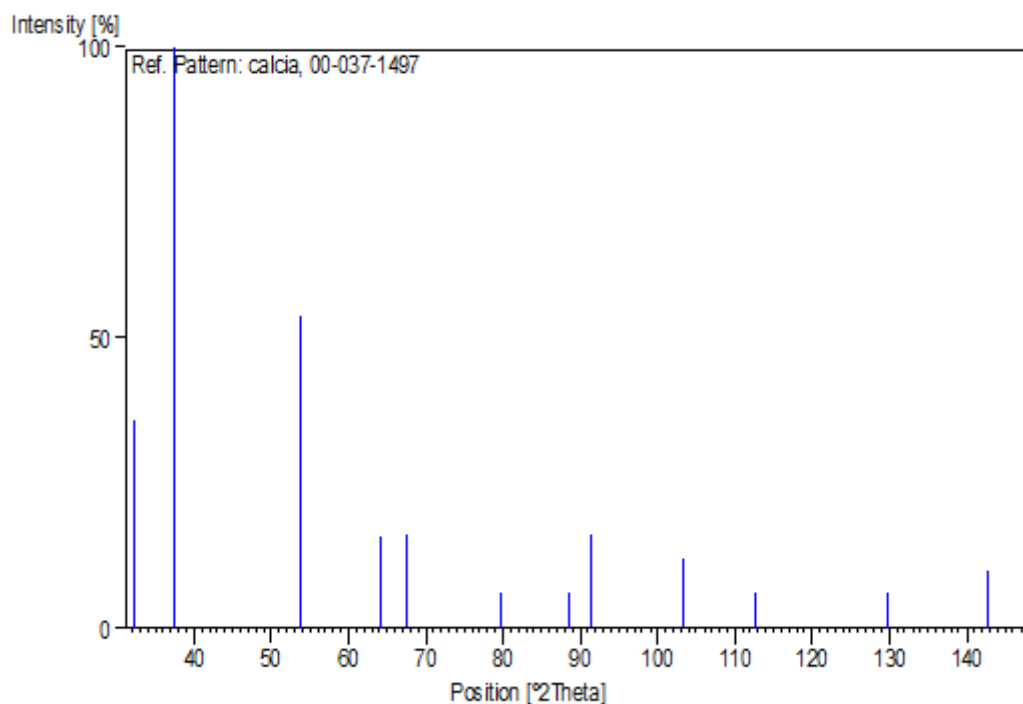
Structure: 1. Oftedal, I., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **128**, 154, (1927)

Additional pattern: 2. Swanson, H., Tatge, E., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539*, **1**, 43, (1953)

## **Peak list**

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 1 | 1 | 1 | 2,77737 | 32,204      | 36,0  |
| 2   | 2 | 0 | 0 | 2,40587 | 37,347      | 100,0 |
| 3   | 2 | 2 | 0 | 1,70093 | 53,856      | 54,0  |
| 4   | 3 | 1 | 1 | 1,45050 | 64,154      | 16,0  |
| 5   | 2 | 2 | 2 | 1,38877 | 67,375      | 16,0  |
| 6   | 4 | 0 | 0 | 1,20257 | 79,665      | 6,0   |
| 7   | 3 | 3 | 1 | 1,10367 | 88,525      | 6,0   |
| 8   | 4 | 2 | 0 | 1,07576 | 91,459      | 16,0  |
| 9   | 4 | 2 | 2 | 0,98194 | 103,343     | 12,0  |
| 10  | 5 | 1 | 1 | 0,92572 | 112,631     | 6,0   |
| 11  | 4 | 4 | 0 | 0,85035 | 129,879     | 6,0   |
| 12  | 5 | 3 | 1 | 0,81313 | 142,643     | 10,0  |
| 13  | 6 | 0 | 0 | 0,80179 | 147,776     | 16,0  |

## **Stick Pattern**



➤ *Corindon* ( $Al_2O_3$ ):

### **Name and formula**

|                    |                |
|--------------------|----------------|
| Reference code:    | 00-010-0173    |
| Mineral name:      | Corundum, syn  |
| Common name:       | alumina        |
| PDF index name:    | Aluminum Oxide |
| Empirical formula: | $Al_2O_3$      |
| Chemical formula:  | $Al_2O_3$      |

### **Crystallographic parameters**

|  |              |
|--|--------------|
| Crystal system:                          | Rhombohedral |
| Space group:                             | R-3c         |
| Space group number:                      | 167          |
| a (Å):                                   | 4,7580       |
| b (Å):                                   | 4,7580       |
| c (Å):                                   | 12,9910      |
| Alpha (°):                               | 90,0000      |
| Beta (°):                                | 90,0000      |
| Gamma (°):                               | 120,0000     |
| Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ): | 3,99         |
| Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):   | 4,05         |

Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 254,70  
 Z: 6,00  
 RIR: 1,00

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Cement and Hydration Product  
 Corrosion  
 Common Phase  
 Educational pattern  
 Forensic  
 NBS pattern  
 Superconducting Material  
 Quality: Indexed (I)

### **Comments**

Color: Blue, colorless, yellow purple to violet, green, pink to deep pigeon-blood red  
 Sample preparation: Sample annealed at 1400 C for four hours in an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  crucible.  
 Analysis: Spectroscopic analysis showed <0.1% K, Na, Si; <0.01% Ca, Cu, Fe, Mg, Pb; <0.001% B, Cr, Li, Mn, Ni.  
 Optical data:  $A=1.7604$ ,  $B=1.7686$ , Sign=-  
 Additional pattern: See ICSD 60419 (PDF 77-2135).  
 To replace 43-1484.  
 Melting point:  $2050^\circ$   
 Temperature: Pattern taken at 26 C.

### **References**

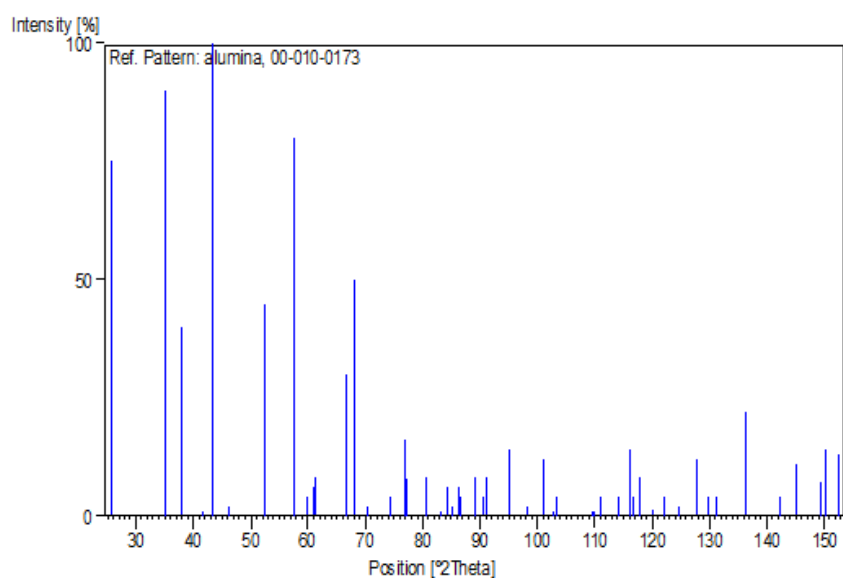
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9, 3, (1960)*  
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 520*

### **Peak list**

| No. | h | k  | l | d [Å] | 2Theta[deg] | I [%]   |        |
|-----|---|----|---|-------|-------------|---------|--------|
|     |   | 1  | 0 | 1     | 2           | 3,47900 | 25,584 |
|     |   | 2  | 1 | 0     | 4           | 2,55200 | 35,137 |
|     |   | 3  | 1 | 1     | 0           | 2,37900 | 37,785 |
|     |   | 4  | 0 | 0     | 6           | 2,16500 | 41,685 |
|     |   | 5  | 1 | 1     | 3           | 2,08500 | 43,363 |
|     |   | 6  | 2 | 0     | 2           | 1,96400 | 46,184 |
|     |   | 7  | 0 | 2     | 4           | 1,74000 | 52,553 |
|     |   | 8  | 1 | 1     | 6           | 1,60100 | 57,519 |
|     |   | 9  | 2 | 1     | 1           | 1,54600 | 59,769 |
|     |   | 10 | 1 | 2     | 2           | 1,51400 | 61,166 |
|     |   | 11 | 0 | 1     | 8           | 1,51000 | 61,345 |
|     |   | 12 | 2 | 1     | 4           | 1,40400 | 66,548 |
|     |   | 13 | 3 | 0     | 0           | 1,37400 | 68,198 |
|     |   | 14 | 1 | 2     | 5           | 1,33700 | 70,359 |
|     |   | 15 | 2 | 0     | 8           | 1,27600 | 74,268 |
|     |   | 16 | 1 | 0     | 10          | 1,23900 | 76,882 |
|     |   |    |   |       |             |         | 75,0   |
|     |   |    |   |       |             |         | 90,0   |
|     |   |    |   |       |             |         | 40,0   |
|     |   |    |   |       |             |         | 1,0    |
|     |   |    |   |       |             |         | 100,0  |
|     |   |    |   |       |             |         | 2,0    |
|     |   |    |   |       |             |         | 45,0   |
|     |   |    |   |       |             |         | 80,0   |
|     |   |    |   |       |             |         | 4,0    |
|     |   |    |   |       |             |         | 6,0    |
|     |   |    |   |       |             |         | 8,0    |
|     |   |    |   |       |             |         | 30,0   |
|     |   |    |   |       |             |         | 50,0   |
|     |   |    |   |       |             |         | 2,0    |
|     |   |    |   |       |             |         | 4,0    |
|     |   |    |   |       |             |         | 16,0   |

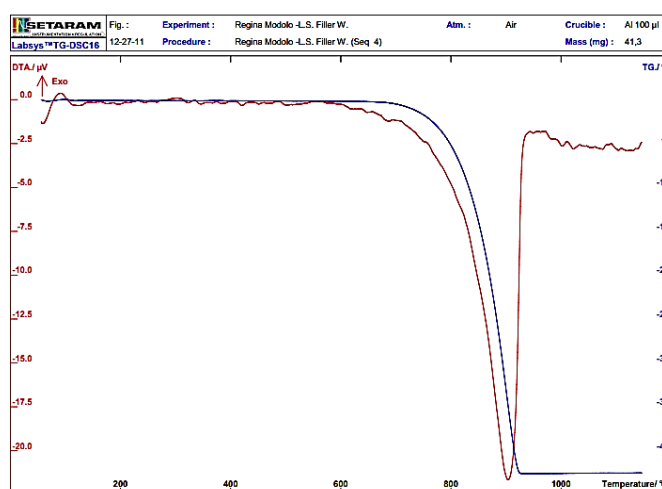
|    |   |   |    |         |         |      |
|----|---|---|----|---------|---------|------|
| 17 | 1 | 1 | 9  | 1,23430 | 77,229  | 8,0  |
| 18 | 2 | 2 | 0  | 1,18980 | 80,695  | 8,0  |
| 19 | 3 | 0 | 6  | 1,16000 | 83,219  | 1,0  |
| 20 | 2 | 2 | 3  | 1,14700 | 84,378  | 6,0  |
| 21 | 1 | 3 | 1  | 1,13820 | 85,184  | 2,0  |
| 22 | 3 | 1 | 2  | 1,12550 | 86,378  | 6,0  |
| 23 | 1 | 2 | 8  | 1,12460 | 86,464  | 4,0  |
| 24 | 0 | 2 | 10 | 1,09880 | 89,021  | 8,0  |
| 25 | 0 | 0 | 12 | 1,08310 | 90,665  | 4,0  |
| 26 | 1 | 3 | 4  | 1,07810 | 91,204  | 8,0  |
| 27 | 2 | 2 | 6  | 1,04260 | 95,263  | 14,0 |
| 28 | 0 | 4 | 2  | 1,01750 | 98,410  | 2,0  |
| 29 | 2 | 1 | 10 | 0,99760 | 101,095 | 12,0 |
| 30 | 1 | 1 | 12 | 0,98570 | 102,792 | 1,0  |
| 31 | 4 | 0 | 4  | 0,98190 | 103,349 | 4,0  |
| 32 | 3 | 2 | 1  | 0,94310 | 109,526 | 1,0  |
| 33 | 1 | 2 | 11 | 0,94130 | 109,837 | 1,0  |
| 34 | 3 | 1 | 8  | 0,93450 | 111,033 | 4,0  |
| 35 | 2 | 2 | 9  | 0,91780 | 114,130 | 4,0  |
| 36 | 3 | 2 | 4  | 0,90760 | 116,146 | 14,0 |
| 37 | 0 | 1 | 14 | 0,90520 | 116,635 | 4,0  |
| 38 | 4 | 1 | 0  | 0,89910 | 117,906 | 8,0  |
| 39 | 2 | 3 | 5  | 0,88840 | 120,239 | 1,0  |
| 40 | 4 | 1 | 3  | 0,88040 | 122,077 | 4,0  |
| 41 | 0 | 4 | 8  | 0,86980 | 124,652 | 2,0  |
| 42 | 1 | 3 | 10 | 0,85800 | 127,737 | 12,0 |
| 43 | 3 | 0 | 12 | 0,85020 | 129,923 | 4,0  |
| 44 | 2 | 0 | 14 | 0,84600 | 131,155 | 4,0  |
| 45 | 1 | 4 | 6  | 0,83030 | 136,170 | 22,0 |
| 46 | 1 | 1 | 15 | 0,81370 | 142,405 | 4,0  |
| 47 | 4 | 0 | 10 | 0,80720 | 145,218 | 11,0 |
| 48 | 0 | 5 | 4  | 0,79880 | 149,298 | 7,0  |
| 49 | 1 | 0 | 16 | 0,79700 | 150,255 | 14,0 |
| 50 | 3 | 3 | 0  | 0,79310 | 152,457 | 13,0 |

### Stick Pattern



**Anexo C: Caracterização do filler adicionado na preparação da argamassa A1/5.**

- *Análise térmica gravimétrica (ATG) e diferencial (ATD):* A curva de ATD da amostra do filler mostra uma banda endotérmica centrada nos 900°C, característica da decomposição da calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Esta transformação origina uma perda de peso significativa, estimada em cerca de 43%, com a libertação de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).



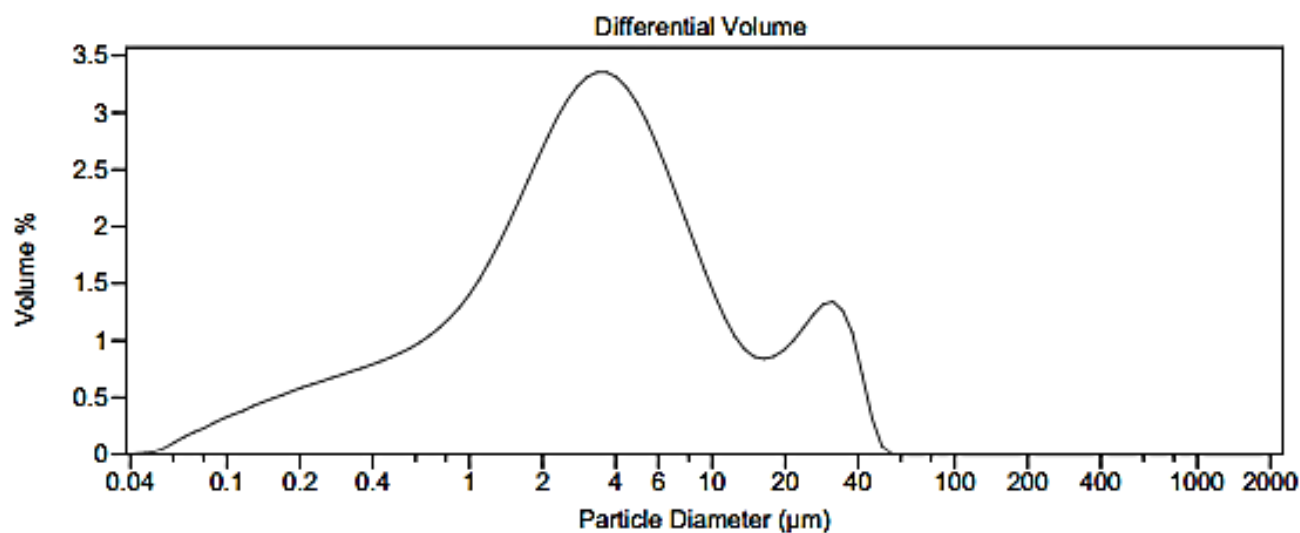
- *Distribuição granulométrica do filler (Coulter LS 230 – Fluid Model):*



## LS Particle Size Analyzer

30 Nov 20

|                |                            |             |            |
|----------------|----------------------------|-------------|------------|
| File name:     | REGINA.\$04                | Group ID:   | Regina     |
| Sample ID:     | L.S. Filler W.             | Run number: | 18         |
| Operator:      | AR                         | Run length: | 60 Seconds |
| Comments:      | com desfloculante (reotan) |             |            |
| Optical model: | Fraunhofer PIDS included   |             |            |
| LS 230         | Fluid Module               |             |            |
| Start time:    | 18:15 30 Nov 2011          | Firmware:   | 2.02 2.02  |
| Pump speed:    | 92                         |             |            |
| Obscuration:   | 8%                         |             |            |
| PIDS Obscur:   | 48%                        |             |            |
| Fluid:         | Water                      |             |            |
| Software:      | 2.09                       |             |            |





## Volume Statistics (Arithmetic)

regina.\$04

Calculations from 0.040 µm to 2000 µm

|         |          |           |                   |
|---------|----------|-----------|-------------------|
| Volume  | 100.0%   | S.D.:     | 8.99 µm           |
| Mean:   | 6.535 µm | C.V.:     | 138%              |
| Median: | 3.184 µm | Skewness: | 2.31 Right skewed |
| D(3,2): | 1.015 µm | Kurtosis: | 4.92 Leptokurtic  |
| Mode:   | 3.359 µm |           |                   |

## Anexo D: Especificações Armagassas de Reboco Exterior e Interior comerciais.

|   |  |   |   |
|---|--|---|---|
| Ficha Técnica   | <b>ARGAMASSA DE REBOCO INTERIOR</b><br><b>MANUAL</b> | <b>ARIM</b>   |  |
| <b>Apresentação</b><br><p>A Argamassa de Reboco Interior Manual, ARIM, cinzenta, é uma argamassa seca, bastando misturar-lhe água para poder ser utilizada. É uma argamassa composta por cimento, areia, agregados orgânicos e adjuvantes químicos, sendo estes componentes dosados e misturados na nossa fábrica, sob um rigoroso controlo de qualidade.</p>   |  | <p><b>Cantos e zonas sujeitas a desgaste mecânico:</b><br/>         Nos cantos também é aconselhável a utilização de rede, que deve ser utilizada da forma descrita anteriormente. Recomenda-se, também a utilização de baguetes ou perfis, nas esquinas vivas e nos cantos do reboco.</p>  |   |
| <b>Campo de Aplicação</b><br><p>Esta Argamassa Seca é apropriada para rebocar paredes de tijolo, bloco e betão, em interiores.</p>  |  | <b>Revestimentos finais sobre o reboco</b><br><p>Nos casos em que se pretender revestir o reboco com cerâmicos ou com membranas o reboco não deve ser esponjado. O acabamento do reboco, nestes casos, deve ser apenas talhado, de modo a não puxar os finos à superfície, devendo ficar rugoso.<br/>         Caso se pretenda revestir com produtos de acabamento cimentícios ("Marmorite", Monomassa, etc...), solicitamos que contacte com os nossos serviços comerciais.</p>  |   |
| <b>Características</b><br><p>Consistência: 170 ± 5 mm (EN 1015-3:1999)<br/>         Resistência à compressão aos 28 dias ≥ 8 MPa (EN 1015-11:1999)<br/>         Tempo Aberto &gt; 80 min (EN 1015-8:1999)<br/>         Adesão aos 28 dias, sobre Betão ≥ 0,16 N/mm² – FP-B (EN 1015-12:2000)<br/>         Densidade Fresca: 1750 ± 200 kg/m³ (EN 1015-6:1998)<br/>         Baridade: 1500 ± 200 kg/m³ (EN 459-2:2001)<br/>         Rendimento: 16 ± 1 kg/m² em espessura</p> <p>Estes resultados correspondem aos valores médios obtidos em ensaios laboratoriais de acordo com a Norma EN 998-1:2003.</p>  |  | <b>Recomendações</b><br><p>Água para a amassadura:<br/>         A água utilizada deve estar isenta de quaisquer impurezas, devendo ser utilizada água da rede pública.<br/>         Caso a água disponível não tenha a pressão necessária (3 bar), ou se apresente com um caudal inconstante a água deve ser fornecida a partir de um reservatório (p.ex: barril ou bidão) e não diretamente a partir da rede, de modo a garantir um caudal constante de água.<br/>         A argamassa não deve ser aplicada com temperaturas extremas (acima de 30°C e abaixo de 5°C).<br/>         Não deve ser aplicada em superfícies geladas, e devem ser evitados ventos fortes e exposição ao sol intenso.<br/>         É aconselhável regar o reboco 24 horas após a aplicação, devendo esta regra ser repetida às 48 horas e às 72 horas.<br/> <b>NUNCA ADICIONAR QUALQUER OUTROS PRODUTOS À ARGAMASSA.</b></p>   |   |
| <b>Preparação do Suporte</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Garantir que o suporte se encontra limpo e desengordurado, tendo o cuidado particular de garantir, nas paredes de betão, que não há vestígios de desmoldante.</li> <li>Quando for aplicado sobre paredes de betão, é necessário utilizar um primário de aderência ou efetuar um salpico com o nosso produto ASB.</li> <li>O reboco apenas deve ser aplicado após endurecimento do chapisco, se este for o método utilizado.</li> <li>Garantir que a parede está plana e regular procedendo, se necessário, ao entimento dos orifícios.</li> <li>Molhar convenientemente o suporte, de modo a este não estar nem demasiado seco nem demasiado húmido.</li> </ul>   |  | <b>Higiene e Segurança</b><br><p>Recomenda-se a utilização de máscara de pó e de luvas ao manusear este produto. No caso de contacto com os olhos, lavá-los com muita água limpa.<br/>         Não ingerir.<br/> <u>Consultar a Ficha de Dados de Segurança do Produto.</u></p>   |   |
| <b>Aplicação</b><br><p>A aplicação do reboco numa parede deve ser terminada no mesmo dia em que é iniciada.<br/> <u>Aplicação Manual:</u><br/>         A amassadura é feita utilizando aproximadamente 4 litros de água por cada saço de 25 kg, ou no caso de misturadoras automáticas de sem-fim, em que não há a possibilidade de controlar com tanta precisão a água de amassadura, com a menor quantidade de água que permita uma boa trabalhabilidade.<br/>         A Argamassa Seca é aplicada da mesma maneira que as argamassas tradicionais feitas em obra, sendo, no entanto, necessário ter atenção que o aperto deve ser feito de forma cuidadosa e completa. Uma vez misturada a argamassa deve ser aplicada antes de decorrer 1 hora e nunca se lhe deve adicionar mais água após a amassadura.<br/> <u>Espessuras máximas:</u><br/>         A espessura ideal por camada de reboco situa-se entre 1,5 cm e 2,0 cm.<br/>         O reboco não deve exceder os 2 cm de espessura por camada, sendo que cada camada deve ter espessuras semelhantes entre si. Duas camadas sucessivas de reboco devem ser aplicadas com um intervalo máximo de 24 horas, devendo só garantir que a camada inferior já tenha terminado a presa.<br/>         Se a espessura total do reboco exceder os 4 cm, então recomenda-se o uso de uma rede de fibra de vidro, com abertura de 12 mm, entre demãos, a metade da espessura total, de modo a armar o reboco.<br/> <u>Zonas de junção entre suportes:</u><br/>         Nas zonas de junção de diferentes suportes, como, por exemplo, betão e tijolo, é necessária a utilização de rede de fibra de vidro, de</p> |  | <b>Transporte e Armazenagem</b><br><p>A Argamassa de Reboco Interior Manual encontra-se disponível a granel, em silos de até 35 Toneladas, e em pacotes de 58 sacos de 25 kg.</p> <p>A Argamassa de Reboco Interior Manual a granel é transportada em camião-cisterna, sendo descarregada para o silo colocado em obra. A Argamassa de Reboco Interior Manual em silo tem um prazo de validade de 3 meses após descarga no silo.</p> <p>A Argamassa de Reboco Interior Manual em saço deve ser mantida no seu saço original e intacto até ao momento da utilização. O saço deve ser armazenado ao abrigo do calor e da humidade. Este produto tem um prazo de validade de um ano sobre a data de fabrico, se mantido na embalagem original fechada, e em lugar seco.</p> <p><small>A informação contida nesta ficha técnica do respeito a dados de sua edição podendo ser alterada sem aviso prévio.<br/>         A nossa responsabilidade é limitada à garantia da qualidade do produto por nós fornecido pelo que declinamos qualquer responsabilidade que advier de uma utilização indevida deste produto.</small></p> <div style="text-align: center;">  <div>             05<br/>             GP CSIVW0<br/>             EN 998-1:2003           </div> </div> <p>Edição 8 de 25 de Março de 2010</p> |   |

Ficha  
Técnica**ARGAMASSA DE REBOCO EXTERIOR  
MANUAL – Acabamento Médio****AREMM****Apresentação**

A Argamassa de Reboco Exterior Manual – Acabamento Médio, AREMM, cinzenta, é uma argamassa hidrofugada seca, bastando misturar-lhe água para poder ser utilizada. É uma argamassa composta por cimento, areia, agregados calcários e adjuvantes químicos, sendo estes componentes dosados e misturados na nossa fábrica, sob um rigoroso controlo de qualidade.

**Campo de Aplicação**

Esta Argamassa Seca é apropriada para rebocar paredes de tijolo, bloco e betão, em interiores e exteriores.

**Características**

Consistência:  $180 \pm 5$  mm (EN 1015-3:1999)  
Resistência à compressão aos 28 dias  $\geq 8$  MPa (EN 1015-11:1999)  
Tempo Aberto  $> 80$  min (EN 1015-8:1999)  
Coeficiente de Capilaridade  $\leq 0,4$  kg/m<sup>2</sup>min<sup>1/2</sup> (EN 1015-18:2002)  
Adesão aos 28 dias, sobre Betão  $\geq 0,15$  N/mm<sup>2</sup> – FP-B (EN 1015-12:2000)  
Permeabilidade ao vapor de água  $\mu \leq 15$  (EN 1015-10:1998/A1:2004)  
Densidade Fresca:  $1750 \pm 200$  kg/m<sup>3</sup> (EN 1015-6:1998)  
Bafidade:  $1500 \pm 200$  kg/m<sup>3</sup> (EN 439-2:2001)  
Rendimento:  $16 \pm 1$  kg/m<sup>2</sup>m espessura

Estes resultados correspondem aos valores médios obtidos em ensaios laboratoriais de acordo com a Norma EN 998-1:2003.

**Preparação do Suporte**

- Garantir que o suporte se encontra limpo e desengordurado, tendo o cuidado particular de garantir, nas paredes de betão, que não há vestígios de descofrante.
- Quando for aplicado sobre paredes de betão, é necessário utilizar um primário de aderência ou efetuar um sapiseio com o nosso produto ASB.
- O reboco apenas deve ser aplicado após endurecimento do chapiseio, se este for o método utilizado.
- Garantir que a parede está plana e regular procedendo, se necessário, ao enlameamento dos orifícios.
- Molhar convenientemente o suporte, de modo a este não estar nem demasiado seco nem demasiado húmido.

**Aplicação**

A aplicação do reboco numa parede deve ser terminada no mesmo dia em que é iniciada.

**Amassadura Manual**

A amassadura é feita utilizando aproximadamente 4 litros de água por cada saco de 25 kg, ou no caso de misturadoras automáticas de sem-fim, em que não há a possibilidade de controlar com tanta precisão a água de amassadura, com a menor quantidade de água que permita uma boa trabalhabilidade.

A Argamassa Seca é aplicada da mesma maneira que as argamassas tradicionais feitas em obra, sendo, no entanto, necessário ter atenção que o aperto deve ser feito de forma cuidadosa e completa. Uma vez misturada a argamassa deve ser aplicada antes de decorrer 1 hora e nunca se lhe deve adicionar mais água após a amassadura.

**Espessuras mínimas**

A espessura ideal por camada de reboco situa-se entre 1,5 cm e 2,0 cm.

O reboco não deve exceder os 2 cm de espessura por camada, sendo que cada camada deve ter espessuras semelhantes entre si. Duas camadas sucessivas de reboco devem ser aplicadas com um intervalo máximo de 24 horas, devendo só garantir que a camada inferior já tenha terminado a presa.

Se a espessura total do reboco exceder os 4 cm, então recomenda-se o uso de uma rede de fibra de vidro, com abertura de 12 mm, entre demãos, a metade da espessura total, de modo a amarrar o reboco.

**Cantos e zonas sujeitas a desgaste mecânico**

Nos cantos também é aconselhável a utilização de rede, que deve ser utilizada da forma descrita anteriormente. Recomenda-se, também a utilização de baquetes ou perfis, nas esquinas vivas e nos cantos do reboco.

**Revestimentos finais sobre o reboco**

Nos casos em que se pretender revestir o reboco com cerâmicos ou com membranas o reboco não deve ser esponjado. O acabamento do reboco, nestes casos, deve ser apenas lixado, de modo a não puxar os finos à superfície, devendo ficar rugoso.

Caso se pretenda revestir com produtos de acabamento cimentícios ("Marmore", Monomassa, etc...), solicitamos que contacte com os nossos serviços comerciais.

**Recomendações****Água para a amassadura**

A água utilizada deve estar isenta de quaisquer impurezas, devendo ser utilizada água da rede pública.

Caso a água disponível não tenha a pressão necessária (3 bar), ou se apresente com um caudal inconstante a água deve ser fornecida a partir de um reservatório (p.ex: barril ou bidão) e não diretamente a partir da rede, de modo a garantir um caudal constante de água.

A argamassa não deve ser aplicada com temperaturas extremas (acima de 30°C e abaixo de 5°C).

Não deve ser aplicada em superfícies geladas, e devem ser evitados ventos fortes e exposição ao sol intenso.

É aconselhável regar o reboco 24 horas após a aplicação, devendo esta rega ser repetida às 48 horas e às 72 horas.

**NUNCA ADICIONAR QUALQUER OUTROS PRODUTOS À ARGAMASSA.**

**Higiene e Segurança**

Recomenda-se a utilização de máscara de pó e de luvas ao manusear este produto. No caso de contacto com os olhos, lavá-los com muita água limpa.

Não ingerir.

Consultar a Ficha de Dados de Segurança do Produto.

**Transporte e Armazenagem**

A Argamassa de Reboco Exterior Manual – Acabamento Médio encontra-se disponível a granel, em silos de até 35 Toneladas.

A Argamassa de Reboco Exterior Manual – Acabamento Médio a granel é transportada em camião-sistema, sendo descarregada para o silo colocado em obra. A Argamassa de Reboco Exterior Manual – Acabamento Médio em silo tem um prazo de validade de 3 meses após descarga no silo.

A informação contida neste fiche técnico do respeito à data de sua edição podendo ser alterada sem aviso prévio.

A nossa responsabilidade limitada é garantida da qualidade do produto por nós fornecido pelo que declinamos qualquer responsabilidade que advier de uma utilização indevida deste produto.



05  
GP CSIVW1  
EN 998-1:2003

Edição 4 de 25 de Março de 2010